



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE**  
**CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA**  
**DEPARTAMENTO DE FÍSICA**

**Estudo de vidros metasilicatos de chumbo puro e dopado  
produzidos via fusão laser**

Deyvid do Carmo Silva

São Cristóvão/SE

2018

Deyvid do Carmo Silva

**Estudo de vidros metasilicatos de chumbo puro e dopado  
produzidos via fusão laser**

Dissertação apresentada ao Núcleo de Pós-  
Graduação em Física da Universidade Federal de  
Sergipe, para obtenção do título de Mestre em  
Física

Orientador: **Prof. Dr. Ronaldo Santos da Silva**

São Cristóvão/SE

2018

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE**  
**Núcleo de Pós-Graduação em Física**

**“Estudo de vidros metasilicatos de chumbo puro e dopado  
produzidos via fusão laser”**

**por**

**DEYVID DO CARMO SILVA**

**Dissertação de mestrado APROVADA em sessão pública no dia vinte e  
dois de fevereiro do ano dois mil e dezoito perante a banca examinadora  
constituída pelos seguintes professores:**

  
**Prof. Dr. Ronaldo Santos da Silva**  
**(DFI-UFS)**

  
**Prof. Dr. Marcos Vinícius dos Santos Rezende**  
**(DFI-UFS)**

  
**Prof. Dr. Neilo Marcos Trindade**  
**(IFSP)**

“São as nossas escolhas que revelam quem realmente somos, muito mais que nossas qualidades”

**Alvo Dumbledore**

Dedico este trabalho aos meus pais,  
Deiviérica e Robson, a minha irmã  
Maria Eduarda e a minha noiva Simone  
por toda presença e apoio.

## ***Agradecimentos***

*Agradeço primeiramente a Deus, pela minha existência e pelas oportunidades que me foram dadas na vida.*

*A minha mãe Deiviérica por todo amor e compreensão, meu pai Robson por todo apoio e confiança, minha vó Neném e minha irmã Maria Eduarda por estarem sempre presentes na minha vida, a todos esses meu muito obrigado.*

*A minha noiva Simone que sempre esteve presente nos meus estudos, por toda sua compreensão e apoio, me confortando nos momentos que mais precisei. Ao meu sogro Antônio, minha sogra Neide, Leandro e Karine, por terem se tornado uma segunda família.*

*Ao meu orientador Ronaldo, pela oportunidade, atenção, por ter acreditado e confiado em mim, e sempre se mostrar presente. Ao meu coorientador David por toda ajuda, paciência, amizade e ensinamentos. Ao Prof. Dr. Paulo Sérgio Pizani, por todo apoio e receptividade.*

*Aos meus colegas de pesquisa, em especial a Natalilian, por toda ajuda, Ylla, Jerre e Eliane que de alguma maneira contribuíram para a realização desse trabalho.*

*A todos amigos de São Carlos, Idália, Thiago, Ivani, Maria e em especial a Benjamin Moulton por todo seu apoio, companheirismo e ensinamentos.*

*Ao pessoal da turma de mestrado de 2016/1 e 2016/2 por todos os bons e maus momentos que conseguimos superar juntos nessa jornada.*

*Aos professores do DFI pelos ensinamentos, em especial aos professores Mário Ernesto e Marcos Vinícius por se tornarem referências para mim, aos técnicos por toda ajuda.*

*A UFSCar, a UFS, em especial aos respectivos departamentos de Física, à Capes e Fapitec pelo apoio financeiro, que foi de suma importância.*

*Enfim, a todos aqueles que não foram mencionados e contribuíram de alguma forma, meu muito obrigado!*

## ***Resumo***

Por milhares de anos, os materiais vítreos vêm sendo estudados e aprimorados devido a sua ampla gama de aplicações, que vai desde as mais simples como janelas e copos até as mais avançadas como na área da medicina, telecomunicações, detectores de radiação, entre outras. Os vidros silicatos de chumbo, objeto de estudo do presente trabalho, são bem conhecidos por suas aplicações ópticas e alto índice de refração devido a presença do chumbo. Além disso, o chumbo é conhecido por ser um metal pesado muito usado para a proteção em radiação de alta energia. No presente trabalho foram estudadas a produção, as propriedades estruturais e ópticas do vidro silicato de chumbo puro e dopado com európio (Eu), no sistema  $\text{PbO-SiO}_2$ , onde o chumbo foi parcialmente substituído pelo európio. Usualmente a produção de vidros é realizada utilizando um forno para a fusão do material, porém se propõe neste trabalho um novo processo de produção de vidros que vêm dando resultados satisfatórios, a utilização de um laser de  $\text{CO}_2$  para a fusão do material. Apresentando vantagens tais como rapidez no processamento com elevadíssimas taxas de aquecimento e resfriamento e possibilidade de produzir materiais com alto ponto de fusão. Para produção e caracterização dos vidros foram empregadas as técnicas Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), Espectroscopia Raman, Difratometria de raios X (DRX), Espectroscopia UV-Vis e Fotoluminescência. Neste trabalho, uma eficiente rotina para a produção dos vidros foi alcançada e a caracterização óptica foi realizada. A absorbância, a energia de gap e a emissão luminescente dos vidros produzidos foram determinadas.

## ***Abstract***

For thousand years, vitreous materials have been studied and improved due to its wide range of applications, from the simplest ones like windows and glass cups, to the most advanced ones such as medicine, telecommunications, radiation detectors, among others. The lead silicate glasses, object of study in this work, are well known for their optical applications and its high refractive index due to lead presence. In addition, lead is known to be a heavy metal widely used for high energy radiation protection. In the present work, the production, structural and optical properties of the pure and doped lead silicate glass with europium (Eu) were studied on the PbO-SiO<sub>2</sub> system, where the lead was partially substituted by europium. Usually the production of glasses is performed using a furnace for material melting, however in this work is proposed a new glasses production process that has been giving satisfactory results is using a CO<sub>2</sub> laser for material melting. It has presented some advantages, such as fast processing speed, very high heating and cooling rates and possibility of producing materials with high melting point. For the production and characterization of glasses, some techniques were used, such as Differential Scanning Calorimetry (DSC), Raman Spectroscopy, X-ray Diffractometry (XRD), UV-Vis Spectroscopy and Photoluminescence. In this work, an efficient routine to glasses production using a CO<sub>2</sub> laser as heating source was achieved and the glass optical characterization was performed. Absorbance, gap energy and luminescent emission of the produced glasses were determined.



## *Sumário*

<b>Resumo .....</b>	<b>vii</b>
<b>Abstract .....</b>	<b>viii</b>
<b>Lista de Figuras .....</b>	<b>x</b>
<b>Lista de Tabelas .....</b>	<b>xii</b>
<b>1 CAPÍTULO 1 – Introdução e objetivos .....</b>	<b>1</b>
1.1 Introdução .....	2
1.2 Objetivos .....	4
<b>2 CAPÍTULO 2 – Revisão bibliográfica.....</b>	<b>5</b>
2.1 Vidros.....	6
2.1.1 Definição e formadores vítreos.....	6
2.1.2 Vidros silicatos e o silicato de chumbo .....	7
2.2 Luminescência .....	10
2.3 Terras raras .....	11
<b>3 CAPÍTULO 3 – Materiais e métodos .....</b>	<b>14</b>
3.1 Produção dos vidros.....	15
3.2 Calorimetria exploratória diferencial (DSC) .....	17
3.3 Difratometria de raios X .....	19
3.4 Espectroscopia Raman .....	20
3.5 Espectroscopia UV-Vis.....	21
3.6 Fotoluminescência .....	23
<b>4 CAPÍTULO 4 – Resultados e Discussões .....</b>	<b>24</b>
4.1 Caracterização estrutural.....	25
4.2 Caracterização óptica .....	29
4.2.1 Espectroscopia no UV-Vis .....	29
4.2.2 Fotoluminescência .....	31
4.2.3 Fotoluminescência em baixas temperaturas .....	34
<b>5 Capítulo 5 – Conclusões.....</b>	<b>38</b>
<b>6 Capítulo 6 – Sugestões para trabalhos futuros.....</b>	<b>41</b>
<b>7 Capítulo 7 – Referências bibliográficas.....</b>	<b>43</b>

## ***Lista de Figuras***

Figura 2.1 - Representação bidimensional da estrutura da sílica cristalina e vítrea. ....	6
Figura 2.2 – Diagrama esquemático da cinética de formação de vidros .....	7
Figura 2.3 - Esquema de uma estrutura bidimensional para um formador de vidro puro .....	8
Figura 2.4 - Estrutura cristalina da alamosita ( $\text{PbSiO}_3$ ).....	9
Figura 2.5 - Densidade de carga radial para os orbitais 4f, 5s, 5p e 6s para o íon $\text{Gd}^{3+}$ .....	12
Figura 3.1 - Fluxograma do processo de produção dos pós. ....	15
Figura 3.2 – Aparato experimental utilizado para a produção dos vidros por fusão a laser.....	16
Figura 3.3 – Curva do perfil do feixe laser utilizado para a produção dos vidros durante a fusão a laser. ....	17
Figura 3.4 - Vidros produzidos no laser. ....	17
Figura 3.5 – Curva genérica para uma medida de DSC. A - Mudança de linha de base; B e C - picos endotérmicos; D - pico exotérmico. ....	18
Figura 3.6 – Figura ilustrativa da lei de Bragg. ....	19
Figura 3.7 – Esquema do espectro Raman, com espalhamento Rayleigh ( $0 \text{ cm}^{-1}$ ), e espalhamento Raman na direita (Stokes) e na esquerda (Anti-Stokes). ....	21
Figura 3.8 – Representação esquemática do espectrômetro Raman.....	21
Figura 4.1 – DSC do pó precursor para a produção dos vidros.....	25
Figura 4.2 – Curvas de DSC dos vidros PS produzidos convencionalmente após fusão a $800^\circ\text{C}$ por 2h e no laser à densidade de potência de $0,53\text{W/mm}^2$ por 30 segundos.....	26
Figura 4.3 - Espectros Raman dos vidros puros e dopados produzidos convencionalmente e a laser.....	27
Figura 4.4 - Espectro Raman do pó calcinado (PS) e do vidro produzido a laser (PS_L) e cristalizado a $730^\circ\text{C}$ por 1h. ....	28
Figura 4.5 - DRX do pó calcinado (PS) e do vidro produzido a laser (PS_L) e cristalizado a $730^\circ\text{C}$ por 1h. Em detalhe é mostrado o difratograma do vidro PS_L. Os difratogramas foram indexados de acordo com o padrão da alamosita PDF - 00-074-1101. ....	29
Figura 4.6 – Espectros de absorbância dos vidros produzidos destacando a absorção do $\text{Eu}^{3+}$ nas amostras dopadas com 1 mol%. ....	30
Figura 4.7 – Curvas de $\text{abs} \cdot h\nu^{12}$ versus Energia (Tauc plot) para determinação da energia de gap nos vidros produzidos. ....	31

Figura 4.8 - Espectros de excitação, com emissão em 612 nm, dos vidros dopados com európio produzidos no laser.....	32
Figura 4.9 - Espectros de emissão dos vidros dopados com Európio produzidos no forno e no laser.....	32
Figura 4.10 - Diagrama de nível de energia das transições de excitação e emissão para o $\text{Eu}^{3+}$ . .....	34
Figura 4.11 – Espectros de emissão em baixas temperaturas dos vidros produzidos no laser. (a) PSE025_L e (b) PSE1_L.....	35
Figura 4.12 – Espectros de Intensidade X Temperatura X Emissão dos vidros PSE025_L (a) e PSE1_L (b) destacando a região das transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ e $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ .....	36
Figura 4.13 – Gráfico da razão entre a intensidade dos picos em 585 nm e 592 nm em função da temperatura. (a) PSE025_L; e (b) PSE1_L.....	37

## ***Lista de Tabelas***

Tabela 2.1 -- Os vários tipos de luminescência .....	10
Tabela 2.2 - Configuração eletrônica dos lantanídeos .....	12
Tabela 3.1 – Composições químicas e nomenclatura dos materiais estudados .....	16
Tabela 4.1 – Valores de T <sub>g</sub> , TC <sub>1</sub> , TC <sub>2</sub> , TF, TL obtidos via DSC do pó precursor e dos vidros produzidos no forno e no laser quando aquecidos a uma taxa de 10 °C/min.....	26
Tabela 4.2 – Valores das energias de GAP para os vidros estudados. ....	30

## ***CAPÍTULO 1 – Introdução e objetivos***

## 1.1 Introdução

Por milhares de anos (~7000 a.C) os vidros vêm sendo usados e aprimorados, e se tornaram cada vez mais populares, na construção de copos, garrafas, janelas, etc. Os vidros coloridos vieram a uso comum com técnicas consideradas como segredos familiares passados de geração em geração de artesãos. Por exemplo, o método para a produção de vidros vermelhos por inclusão de ouro na massa fundida foi desenvolvido, teve seu segredo perdido, e redescoberto centenas de anos depois. Com a evolução da química melhorou-se a qualidade dos vidros e sua aplicabilidade tem crescido cada vez mais (Shelby, 2005).

A presença dos vidros no cotidiano é tão comum que raramente notamos a sua existência. Por ser um dos poucos sólidos transparentes na região visível do espectro eletromagnético, eles estão em todo lugar e com uma vasta gama de propriedades e aplicações, como por exemplo na área de decoração, materiais bélicos, telecomunicações, medicina, etc (Zatsepin *et al.*, 2012).

Os vidros de silicatos de chumbo, objeto de estudo do presente trabalho, são bem conhecidos por sua aplicação em lentes ópticas, dispositivos eletrônicos e opto eletrônicos, já que exibem um alto índice de refração (Zatsepin *et al.*, 2012). O chumbo é bem conhecido por ser um metal pesado e muito usado para proteção contra radiação de alta energia e essa radioproteção também funciona quando o chumbo é incorporado em um vidro. O interesse por vidros de silicatos de chumbo se deve ao fato do chumbo ser o único elemento que possibilita a produção de vidros com concentrações de sílica variando de 30 % até cerca de 100 % (Kacem *et al.*, 2017). A adição de chumbo no vidro reduz o seu ponto de fusão e aumenta sua densidade, condutividade elétrica e o coeficiente de atenuação de radiação X e  $\gamma$  (Alias *et al.*, 2014).

Vidros dopados com terras raras tem sido de grande interesse nos últimos anos, devido a suas aplicações como fibras ópticas, laser de estado sólido, vidros cintiladores, LED's, etc. Dentre os vidros com terras raras o mais interessante do ponto de vista de propriedades ópticas são os dopados com európio devido à intensa emissão em 611 nm, relacionada a transição  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  do  $\text{Eu}^{3+}$  (Soltyś *et al.*, 2015). Os vidros dopados com európio além de serem excitados do visível ao ultravioleta, também são facilmente excitados por raios X, sem nenhuma mudança significativa no espectro de emissão (Duan *et al.*, 2016). Dessa forma os vidros silicatos de chumbo além de bloquearem a radiação, quando dopados com Eu é possível detectá-la.

Usualmente para se formar um vidro, os precursores são aquecidos a uma temperatura acima de seus pontos de fusão, permanecendo por um determinado tempo, até se obter um material líquido e homogêneo, resfriando-o rapidamente para manter sua estrutura desordenada,

obtendo-se assim um corpo sólido com as características do líquido. Convencionalmente um forno é o sistema mais usado para a fusão do vidro (Kacem *et al.*, 2017).

Adicionalmente, o uso do laser como ferramenta no processamento de materiais cresceu de forma bastante acentuada nos últimos anos possibilitando procedimentos mais rápidos, precisos e com menor risco de contaminação por cadinhos ou fornos. As características que fazem da radiação laser atrativa são a coerência e a colimação, que permitem ajustar a distribuição de energia com elementos ópticos convencionais. A tecnologia laser tem sido aplicada com diferentes objetivos no processamento de materiais, podendo-se destacar: perfuração, corte e soldagem (Khaing *et al.*, 2001); tratamento térmico de superfícies e sinterização de corpos cerâmicos (Macedo *et al.*, 2004a; Macedo *et al.*, 2004b; Macedo *et al.*, 2004c; Ji e Jiang, 2006; Silva e Hernandes, 2006; Oliveira *et al.*, 2014; Santos *et al.*, 2015; Jesus *et al.*, 2016; Silva *et al.*, 2016a; Silva *et al.*, 2016b); solidificação direcional aplicada ao crescimento de fibras monocristalinas e a produção de materiais eutéticos (Ji e Jiang, 2006), cristalização superficial e texturização em materiais vítreos (Maciente *et al.*, 2002), desenvolvimento e desenho de componentes ópticos em vidros transparentes na região do visível e infravermelho (Lawrence e Li, 2000), entre outras.

No processo de sinterização a laser de corpos cerâmicos, um laser de CO<sub>2</sub>, em modo contínuo, é empregado como a principal fonte de aquecimento durante a sinterização. As principais vantagens deste método são: a rapidez no processamento; a possibilidade de utilização de elevadas taxas de aquecimento e resfriamento (cerca de 2000 °C/min); a não utilização de cadinhos, diminuindo assim o risco de contaminação; e a possibilidade de sinterização de materiais com alto ponto de fusão (Oliveira *et al.*, 2014; Santos *et al.*, 2015). Resultados apresentados na literatura mostraram a viabilidade deste sistema na sinterização de cerâmicas de Bi<sub>4</sub>Ge<sub>3</sub>O<sub>12</sub> (Macedo *et al.*, 2004b; Macedo *et al.*, 2004c), Bi<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub> (Macedo *et al.*, 2004a), no sistema BaTiO<sub>3</sub> – CaTiO<sub>3</sub>, puros e dopados (Silva e Hernandes, 2006; Silva *et al.*, 2016a; Silva *et al.*, 2016b) e em materiais com constante dielétrica gigante CaCu<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub> (Jesus *et al.*, 2016). Verificou-se que a potência aplicada produz aquecimentos superficiais a temperaturas bastante elevadas, em uma escala de tempo de poucos segundos, e que existe um limite para a profundidade de sinterização, diretamente ligado ao limite de transporte de calor através do material.

A radiação laser só é possível de ser aplicada ao processamento de materiais e diversas outras atividades, devido algumas características específicas da luz laser (Bagnato, 2001; Silva e Hernandes, 2006)

- (i) Monocromática – a luz laser é composta por apenas um comprimento de onda, característico do decaimento que a produz.
- (ii) Direcional e Alta intensidade (Colimada) – Um feixe laser é constituído de ondas que se movimentam para a mesma direção havendo um mínimo de dispersão podendo atingir altas intensidades.
- (iii) Coerente – As ondas que compõem a luz laser estão em fase umas com as outras, temporalmente e espacialmente.

A geração da luz laser nesse caso se dá através da utilização de uma mistura gasosa de CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> e He. O gás responsável pela geração da luz laser é o CO<sub>2</sub>, daí o nome do sistema, os outros gases estão presentes com o objetivo de melhorar a eficiência do aparato. As moléculas de N<sub>2</sub> têm como objetivo excitar de forma mais eficiente as moléculas de CO<sub>2</sub> para um estado vibracional superior; já o gás de hélio é responsável por despolarizar níveis vibracionais intermediários para o menor nível de energia e ainda melhorar a condução de calor para fora do ressonador, ajudando na refrigeração do sistema (Ready e Farson, 2001).

## **1.2 Objetivos**

O presente trabalho teve como objetivo principal verificar a viabilidade do uso do laser de CO<sub>2</sub> para a produção de vidros (fusão a laser) de silicatos de chumbo puro e dopado com Eu e a caracterização física destes vidros.

Especificamente visou-se:

- Produzir vidros de silicato de chumbo puro e dopado pelo método convencional em forno elétrico para ser utilizado como amostra padrão;
- Produzir vidros de silicato de chumbo puro e dopado pelo método de fusão a laser;
- Fazer o estudo estrutural dos vidros produzidos;
- Fazer o estudo da emissão luminescente dos vidros dopados.



## ***CAPÍTULO 2 – Revisão bibliográfica***

## 2.1 Vidros

### 2.1.1 Definição e formadores vítreos

Todos os vidros compartilham duas características em comum, a primeira é que “nenhum vidro possui um ordenamento a longo alcance dos seus átomos” e a segunda é que “todos os vidros exibem um fenômeno chamado de transição vítrea”, esse fenômeno ocorre em uma temperatura conhecida como temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ). Logo pode-se definir um vidro como: “Um sólido amorfo que não apresentam um ordenamento a longo alcance de sua estrutura atômica e apresenta o fenômeno de transição vítrea”, dessa maneira qualquer material, orgânico, inorgânico ou metálico que apresente essas características pode ser chamado de vidro (Shelby, 2005). Na Figura 2.1 ilustra o ordenamento bidimensional dos átomos de sílica ( $\text{SiO}_2$ ) no estado cristalino e no estado vítreo.

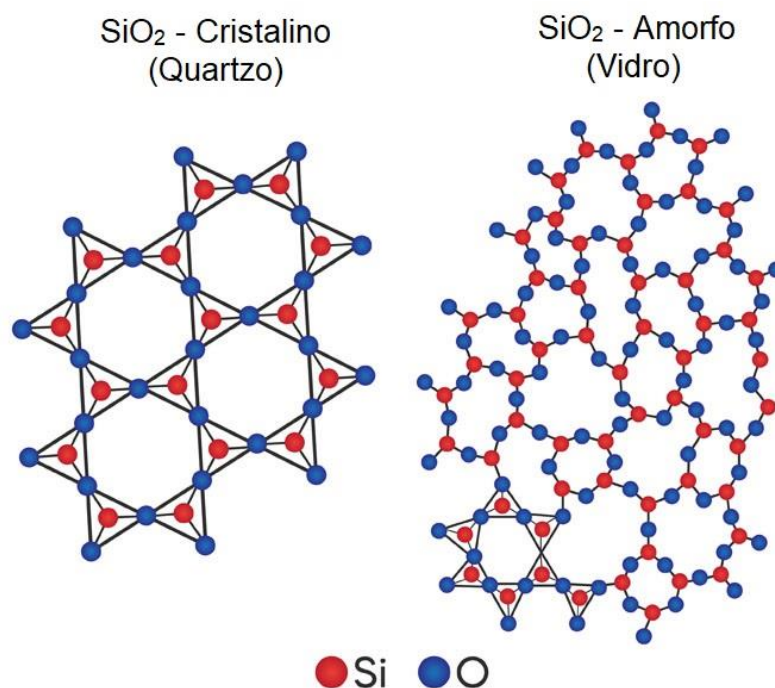


Figura 2.1 - Representação bidimensional da estrutura da sílica cristalina e vítreo.

Os vidros são convencionalmente produzidos pelo método de fusão/resfriamento. Este método é baseado na fusão da mistura dos materiais de partida, em geral em altas temperaturas, seguido então pelo resfriamento rápido do material fundido. Quando as matérias-primas dos vidros se encontram fundidas, suas estruturas são semelhantes com as de um líquido, contudo a medida que ocorre o resfriamento, o arranjo estrutural interno do material fundido pode trilhar diferentes caminhos de acordo com a taxa de resfriamento utilizada. Na Figura 2.2 é apresentado um gráfico de volume *versus* temperatura durante a cinética da formação do vidro

ou do cristal. Durante o resfriamento, em  $T_L$  (temperatura de líquido), o material fundido passa por uma região de equilíbrio metaestável podendo ser cristalizado ou não. Em um resfriamento lento pode ocorrer o processo de cristalização devido à orientação de pequenas unidades até atingirem as posições adequadas para formação de um policristal (processo de cristalização). Em um resfriamento rápido, não há tempo necessário para que esta orientação aconteça e o material fundido terá uma estrutura metaestável, como um líquido super-resfriado. Com a redução da temperatura, aproxima-se de uma condição em que a mobilidade, em nível atômico, dentro do líquido, torna-se bastante reduzida e os átomos fixam-se em suas posições. Tal fenômeno ocorre em uma faixa de temperaturas denominada temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ). A  $T_g$  é então o intervalo de temperaturas em que tem início a relaxação estrutural do vidro, em que algumas propriedades como viscosidade, capacidade calorífica e expansão térmica começam a apresentar mudanças (Alves *et al.*, 2001; Shelby, 2005).

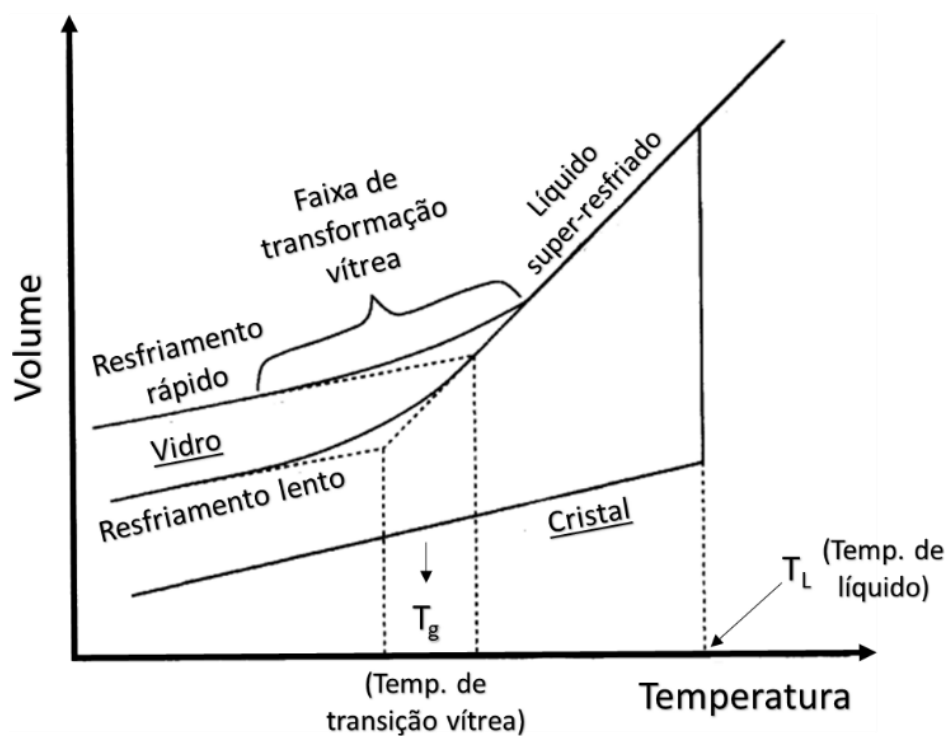


Figura 2.2 – Diagrama esquemático da cinética de formação de vidros  
Fonte: Adaptado de (Shelby, 2005).

### 2.1.2 Vidros silicatos e o silicato de chumbo

Em vidros silicatos, diversas evidências experimentais têm mostrado que o tetraedro é sua unidade estrutural básica. Esses tetraedros têm geometria bem definida e estão ligados uns aos outros através de seus cantos de maneira semelhante à conexão entre tetraedros em  $\text{SiO}_2$  cristalino (Henderson *et al.*, 2006). Cada átomo de oxigênio é compartilhado entre dois átomos

de silício, os quais ocupam os centros de tetraedros ligados. Os oxigênios ligados com os átomos de silício são chamados de ponteantes (*bridging oxygen*). (Akerman, 2000) A desordem nesta estrutura é obtida com a variação no ângulo Si-O-Si que conecta os tetraedros adjacentes, uma desordem adicional é a rotação de tetraedros adjacentes. Uma vez que o ângulo Si-O-Si e as rotações são descritos por distribuições de valores em vez de valores únicos como encontrados em redes cristalinas, não existe uma periodicidade de longo alcance. Uma representação bidimensional de tal estrutura é mostrada na Figura 2.3. Estudos de difração indicam que nessa estrutura a menor distância entre Si-O é de  $\sim 0,162$  nm e entre O-O é de  $\sim 0,265$  nm, podendo apresentar pequenas variações, ilustrando o alto grau de ordem dentro do curto alcance. Já os átomos de silício nos centros de tetraedros ligados (Si-O-Si) apresentam uma gama considerável de valores com distância média de  $0,312$  nm (Shelby, 2005).

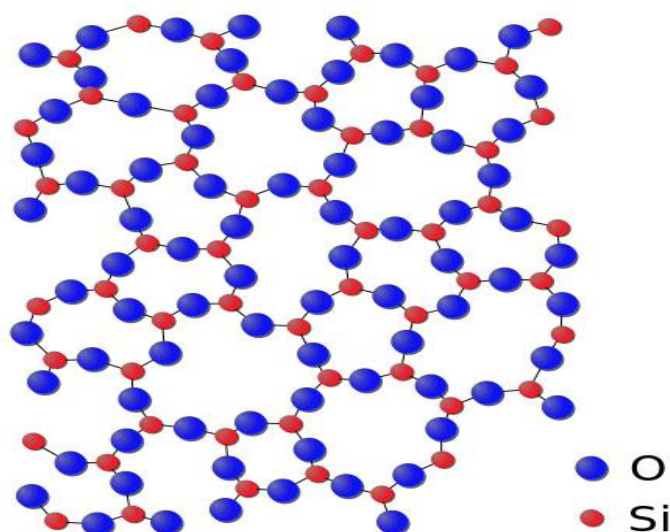


Figura 2.3 - Esquema de uma estrutura bidimensional para um formador de vidro puro  
Fonte: (Ouellette, 2012)

Quando adicionado nos vidros, alguns íons podem se ligar ionicamente com o oxigênio causando uma descontinuidade na rede. Esse tipo de átomo de oxigênio é chamado de não-ponteantes (*non bridging oxygen*) (Akerman, 2000).

Vidros puros de sílica são frequentemente caros, devido as altas temperaturas ( $2000^{\circ}\text{C}$ ) necessárias para formar o fundido. Dessa forma, alguns cátions (agentes modificadores) são frequentemente introduzidos de modo a formar ligações iônicas com o oxigênio reduzindo a temperatura de fusão para valores inferiores a  $1600^{\circ}\text{C}$ , sendo os mais comuns o Li, Nd, K e Pb. Os elementos que podem substituir o silício são chamados de “agentes formadores”, como

por exemplo o B e o P, que são os principais formadores comerciais. Alguns íons como Mg, Zn, Pb, podem ser tanto formadores quanto modificadores de rede, dependendo da natureza e quantidade dos outros constituintes na composição do vidro esses são chamados de “agentes intermediários” (Akerman, 2000; Alves *et al.*, 2001).

Os vidros de silicato de chumbo receberam grande atenção no passado devido às suas boas propriedades físico-químicas, como alta estabilidade contra cristalização, facilidade de preparação e condutividade térmica. Além disso, esse sistema vítreo apresenta boa transparência desde o UV até o infra vermelho próximo, fácil incorporação de íons terras raras e metais de transição, podendo dessa forma apresentar emissão luminescente em um amplo espectro (Capobianco *et al.*, 1996; Kohara *et al.*, 2010; Pisarski *et al.*, 2017)..Além disso, assim como outros tipos de vidros que contém chumbo, pode ser usado como bloqueador de radiação, para uso em janelas em instalações nucleares (Kacem *et al.*, 2017).

A forma cristalina mais conhecida do vidro silicato de chumbo é a alamosita ( $\text{PbSiO}_3$ ), descoberta em 1909 e explorada em 1968 por Boucher e Peacor (Boucher e Peacor, 1968). A alamosita possui estrutura monoclinica, grupo espacial  $P 2_1/n$ , composta por doze tetraedros de  $\text{SiO}_4$  na célula unitária e quatro desses independentes da corrente (Figura 2.4). A estrutura é caracterizada por uma corrente tetraédrica de sílica que se estende paralelamente a direção  $[1\ 0\ \bar{1}]$ ; os íons de chumbo formam cadeias helicoidais de pirâmides com íons de chumbo em seu topo, e base composta de íons de oxigênio (Detraux *et al.*, 2006).

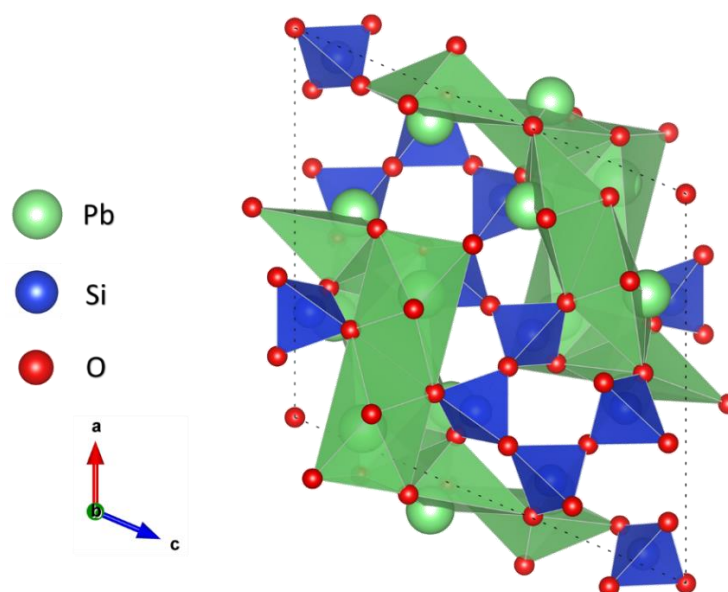


Figura 2.4 - Estrutura cristalina da alamosita ( $\text{PbSiO}_3$ )

## 2.2 Luminescência

Luminescência é um fenômeno de emissão de luz na região do ultravioleta, visível ou infravermelho através da conversão de certos tipos de energia, e que pode ser observado tanto em compostos orgânicos quanto inorgânicos. A palavra luminescência vem do latim (lúmen = luz) e foi introduzida pela primeira vez como *luminescentz* pelo físico e cientista historiador Eilhardt Wiedemann, em 1888, para descrever "*todos aqueles fenômenos de luz que não são unicamente condicionado pela elevação da temperatura*", em oposição à incandescência (Valeur *et al.*, 2012).

O comprimento de onda da luz emitida é uma característica do material luminescente e não da radiação incidente. Já os diversos tipos de luminescência são classificados de acordo com o modo de excitação como apresentado na Tabela 2.1.

O modo de excitação é a absorção de um ou mais fótons, elevando os elétrons do material a um estado excitado. A emissão espontânea de fótons que acompanham a desexcitação é então chamada de fotoluminescência, que é um dos possíveis efeitos físicos resultantes da interação da luz com a matéria. (Valeur *et al.*, 2012).

Tabela 2.1 -- Os vários tipos de luminescência

Fenômeno	Modo de excitação
<b>Fotoluminescência (Fluorescência, Fosforescência)</b>	Absorção de Luz
<b>Radioluminescência</b>	Radiação Ionizante (Raios X, $\alpha$ , $\beta$ , $\gamma$ )
<b>Catodoluminescência</b>	Raios Catódicos (Feixe de elétrons)
<b>Eletroluminescência</b>	Campo Elétrico
<b>Termoluminescência</b>	Estimulação Térmica
<b>Quimioluminescência</b>	Processo Químico (Oxidação)
<b>Bioluminescência</b>	Processo bioquímico que faz parte do metabolismo de um ser vivo
<b>Triboluminescência</b>	Forças eletrostáticas e de atrito
<b>Sonoluminescência</b>	Ultrassom

Fonte: (Valeur *et al.*, 2012)

A luz emitida por um material luminescente ocorre usualmente na região do visível, porém pode ocorrer também em outras regiões do espectro eletromagnético, como ultravioleta ou infravermelho. (Blasse e Grabmaier, 1994) Para ter importância tecnológica, um material luminescente deve ser facilmente excitado por uma fonte apropriada e ter uma alta eficiência

quântica, a qual é definida como a razão entre a energia absorvida e a energia emitida na forma de luz (Ronda, 2007).

O processo de luminescência é o resultado de três etapas: i) o processo de conversão, em que a energia da radiação incidente é convertida em pares elétron-buraco. ii) O processo de transferência em que a energia de recombinação do par elétron-buraco é transferida para os íons luminescentes. iii) O processo de emissão em que o íon luminescente retorna do estado excitado para o estado fundamental (Blasse e Grabmaier, 1994).

A luminescência é frequentemente subdividida em Fluorescência e Fosforescência. A fluorescência refere-se a emissão de luz com uma duração de até  $\sim 10^{-8}$  s após cessada a excitação, enquanto a fosforescência persiste consideravelmente por períodos maiores que  $10^{-8}$  s até horas (Shinde *et al.*, 2012). Esses fenômenos também podem ser diferenciados pelo fato da fluorescência ser a emissão de luz devido à transições permitidas entre o estado excitado e o estado fundamental, enquanto na fosforescência a emissão é devido à transições proibidas entre os estados (Goldberg e Weiner, 1989).

Alguns materiais possuem propriedades luminescentes intrínsecas, como, por exemplo, o  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$  (Blasse e Grabmaier, 1994). No entanto, outros precisam de um ou mais íons ativadores em sua estrutura, como alguns íons terras raras e metais de transição são utilizados para apresentar tais propriedades luminescentes (Ronda, 2007).

### 2.3 *Terras raras*

Os elementos terras-raras (*TR*) são compostos por dois membros do grupo IIIB: Escândio (Sc) e Ítrio (Y) e quinze membros da série dos chamados lantanídeos, do número atômico 57 (Lantânio) ao 71 (Lutécio). Apenas os elementos Escândio (Sc):  $[\text{Ar}]3d^14s^2$  e Ítrio (Y):  $[\text{Kr}]4d^15s^2$ , não derivam da configuração do gás nobre Xenônio (Xe), todos os outros elementos, os chamados de Lantanídeos, possuem a configuração base do Xenônio seguida do preenchimento sequencial da camada 4f. A propriedade mais relevante dos elementos terras-raras, com exceção dos elementos Sc, Y, La, Yb e Lu, é que todos possuem a camada 4f incompleta. Esta camada é interna às camadas 6s e 5d, as quais participam das ligações do elemento. Mesmo os orbitais 5p e 5s são mais externos que a 4f por terem uma extensão radial maior (Figura 2.5). Desta forma, a camada 4f, ainda que incompleta, fica blindada pelas mais externas (Avila, 2012).

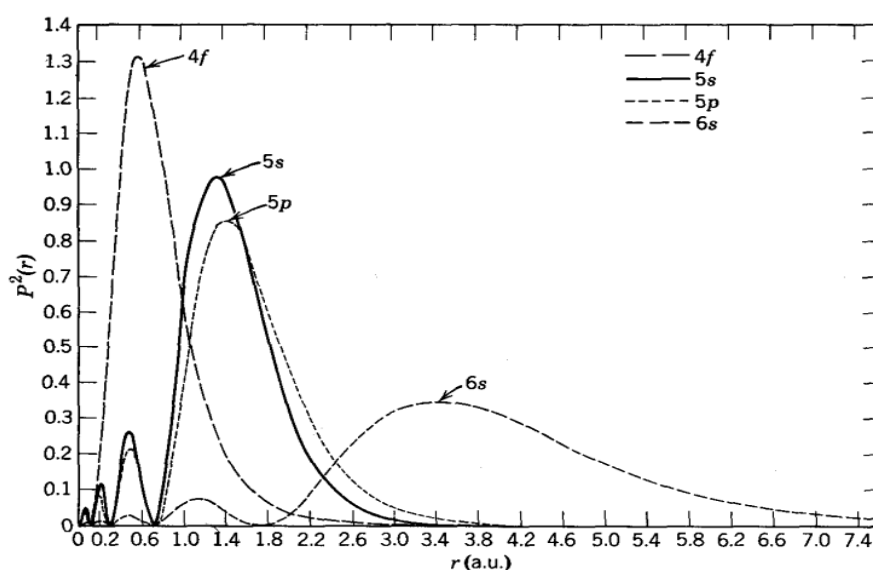


Figura 2.5 - Densidade de carga radial para os orbitais 4f, 5s, 5p e 6s para o íon  $Gd^{3+}$   
 Fonte: (Wybourne, 1965)

Na Tabela 2.2 é apresentada a configuração eletrônica da série dos Lantanídeos. O número atômico dos elementos terra rara cresce, adicionando sucessivamente na sua configuração eletrônica um elétron na camada 4f ( $[Xe] 4f^N 5s^2 5p^6 6s^2$ , com  $N=0, 1, \dots, 14$ ), com exceção dos elementos Gd e Lu os quais contêm um elétron no orbital 5d em vez de um no 4f (Amaral, 2010). Os elétrons da camada 4f estão inseridos no interior do íon, assim é esperado, e de fato observado, que possuam uma fraca dependência com o campo cristalino (Freeman e Watson, 1962). No Sc, Y e La os orbitais parcialmente preenchidos são respectivamente o 3d, 4d e 5d que são internos às camadas  $4s^2$ ,  $5s^2$  e  $6s^2$ .

Tabela 2.2 - Configuração eletrônica dos lantanídeos

Elemento	Símbolo	Z	Ln	Ln <sup>3+</sup>
Lantânio	La	57	$[Xe]5d^1 6s^2$	$[Xe]4f^0$
Cério	Ce	58	$[Xe]4f^1 5d^1 6s^2$	$[Xe]4f^1$
Praseodímio	Pr	59	$[Xe]4f^3 6s^2$	$[Xe]4f^2$
Neodímio	Nd	60	$[Xe]4f^3 6s^2$	$[Xe]4f^3$
Promécio	Pm	61	$[Xe]4f^5 6s^2$	$[Xe]4f^4$
Samário	Sm	62	$[Xe]4f^6 6s^2$	$[Xe]4f^5$
Európio	Eu	63	$[Xe]4f^7 6s^2$	$[Xe]4f^6$
Gadolínio	Gd	64	$[Xe]4f^7 5d^1 6s^2$	$[Xe]4f^7$
Térbio	Tb	65	$[Xe]4f^9 6s^2$	$[Xe]4f^8$
Disprósio	Dy	66	$[Xe]4f^{10} 6s^2$	$[Xe]4f^9$
Holmio	Ho	67	$[Xe]4f^{11} 6s^2$	$[Xe]4f^{10}$
Érbio	Er	68	$[Xe]4f^{12} 6s^2$	$[Xe]4f^{11}$
Túlio	Tm	69	$[Xe]4f^{13} 6s^2$	$[Xe]4f^{12}$
Ítérbio	Yb	70	$[Xe]4f^{14} 6s^2$	$[Xe]4f^{13}$
Lutécio	Lu	71	$[Xe]4f^{14} 5d^1 6s^2$	$[Xe]4f^{14}$



Considerando que a energia para remover um quarto elétron da subcamada 4f é muito alta, os íons terras raras apresentam-se quase que exclusivamente no estado de oxidação +3, porém alguns podem também apresentar os estados 2+ e 4+ (Teotonio, 2004). A configuração eletrônica dos íons lantanídeos é descrita em níveis discretos de energia caracterizados por um termo espectroscópico  $(^{2S+1})L_J$ . Sendo L o número quântico de momento angular orbital total, representado pelas letras S, P, D, F..., correspondendo respectivamente aos valores de L igual a 0, 1, 2, 3...; S é o número quântico de momento angular de spin total, e é usado para obter a multiplicidade (2S+1) do termo; e J é o número quântico de momento angular total, e assume valores de  $J = (|L+S|, |L+S-1|, \dots, |L-S|)$  (Pedrosa, 2002).

Um importante destaque no comportamento espectroscópico dos TR é a existência dos fenômenos de luminescência ou fluorescência de certos íons quando usados como ativadores em óxidos, silicatos, fluoretos, etc. Este fato se deve aos íons TR possuírem um grande número de níveis com energia de transição desde o infravermelho até o ultravioleta (Abrão, 1994; Avila, 2012).

Em particular, o íon de Európio trivalente ( $\text{Eu}^{3+}$ ), objeto de estudo neste trabalho, exhibe uma fotoluminescência devido à transição entre os níveis  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$  ( $J=0-6$ ). Frequentemente as duas últimas transições não são observadas experimentalmente  $^7\text{F}_5$  e  $^7\text{F}_6$  devido a sua baixa taxa de transição e a faixa dos detectores dos espectrofluorímetros e a transição  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ , em ~612nm, é a mais intensa e responsável pela emissão na região do vermelho (Xia *et al.*, 2006).

Vidros dopados com terras raras apresentam algumas vantagens sobre os cristais, como por exemplo: baixo custo, facilidade de obtenção a partir de uma ampla gama de composições químicas e alta qualidade óptica; que justificam seu estudo sob a perspectiva das possibilidades de aplicações (Rada *et al.*, 2011; Kacem *et al.*, 2017).

Na última década o európio tem sido utilizando como dopante em diversas matrizes vítreas, como vidros boratos (Yao *et al.*, 2016), fosfatos (Selvi *et al.*, 2016), silicatos (Park *et al.*, 2015), entre outros. A inserção de európio em matrizes vítreas tem sido também importante do ponto de vista teórico, uma vez que permite compreender a simetria e estrutura do vidro ao qual este íon foi incorporado (Fermi *et al.*, 1988). Neste contexto, faz-se interessante estudar a dopagem do silicato de chumbo com európio, uma vez que a estrutura vítrea desta matriz ainda não é bem compreendida na literatura (Kacem *et al.*, 2017).

## ***CAPÍTULO 3 – Materiais e métodos***

### 3.1 Produção dos vidros

Para a produção dos vidros, os precursores, óxido de chumbo (PbO - Sigma Aldrich 99%), óxido de silício (SiO<sub>2</sub> - Sigma Aldrich – 99,8%), e óxido de európio (Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - Sigma-Aldrich - 99,5%), foram pesados em estequiometrias distintas (Tabela 3.1) e moídos por 1 hora, com esferas de zircônia de 2 mm de diâmetro e água deionizada, em um moinho de bolas do tipo vibratório, secados a 100 °C por 24h, e novamente homogeneizado em um almofariz de ágata. Todo o processo de produção está resumido no fluxograma da Figura 3.1.

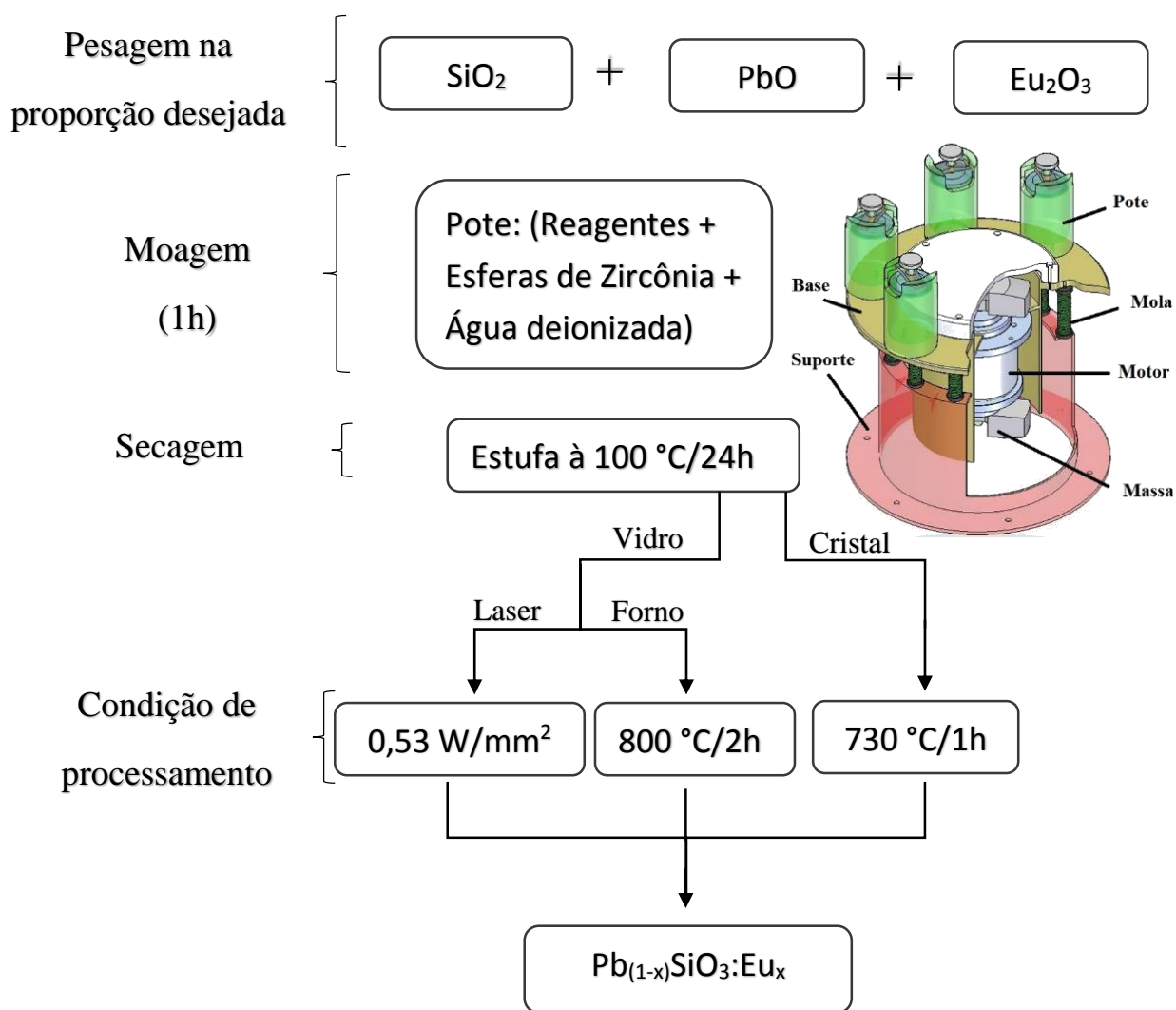


Figura 3.1 - Fluxograma do processo de produção dos pós.

Em seguida os vidros foram produzidos seguindo duas rotas distintas: i) a fusão convencional em forno elétrico; e ii) a fusão a laser. Na fusão convencional, o pó foi colocado em um cadinho de alumina e aquecido em forno do tipo mufla, seguindo a taxa de 10 °C/min, até chegar a 800 °C por 2 horas. Em seguida, o cadinho foi retirado do forno e colocado em um

recipiente com água, para promover o resfriamento rápido, e quebrado para retirar o vidro produzido.

Tabela 3.1 – Composições químicas e nomenclatura dos materiais estudados

Nomenclatura	Composição	Método de produção
<b>PS_F</b>	$\text{PbSiO}_3$	Forno
<b>PS_L</b>	$\text{PbSiO}_3$	Laser
<b>PSE025_F</b>	$\text{Pb}_{0,9975}\text{SiO}_3:\text{Eu}_{0,0025}$	Forno
<b>PSE025_L</b>	$\text{Pb}_{0,9975}\text{SiO}_3:\text{Eu}_{0,0025}$	Laser
<b>PSE1_F</b>	$\text{Pb}_{0,99}\text{SiO}_3:\text{Eu}_{0,01}$	Forno
<b>PSE1_L</b>	$\text{Pb}_{0,99}\text{SiO}_3:\text{Eu}_{0,01}$	Laser

Já na fusão a laser, foi utilizado um laser de  $\text{CO}_2$  (GEM – 100 – Coherent), em modo contínuo, como única fonte de aquecimento. O procedimento adotado neste trabalho foi manter o feixe laser fixo no ponto central da amostra, fazendo aumentar a densidade de potência até que o material estivesse completamente fundido. Em seguida, o feixe laser era desligado, promovendo o resfriamento rápido para a formação do vidro. Para a fusão, os pós foram conformados sob prensagem uniaxial de  $60\text{Kg}/\text{cm}^2$  em pastilhas cilíndricas de 4mm de diâmetro e 1 mm de espessura e colocadas sobre uma folha de platina. O aparato experimental utilizado para a fusão a laser está esquematizado na Figura 3.2. O sistema é constituído por um laser de  $\text{CO}_2$ , um conjunto de espelhos fixos para o direcionamento do feixe, e uma lente convexa de seleneto de zinco (ZnSe) para controlar o diâmetro do feixe pelo ajuste da distância entre a lente e a amostra.

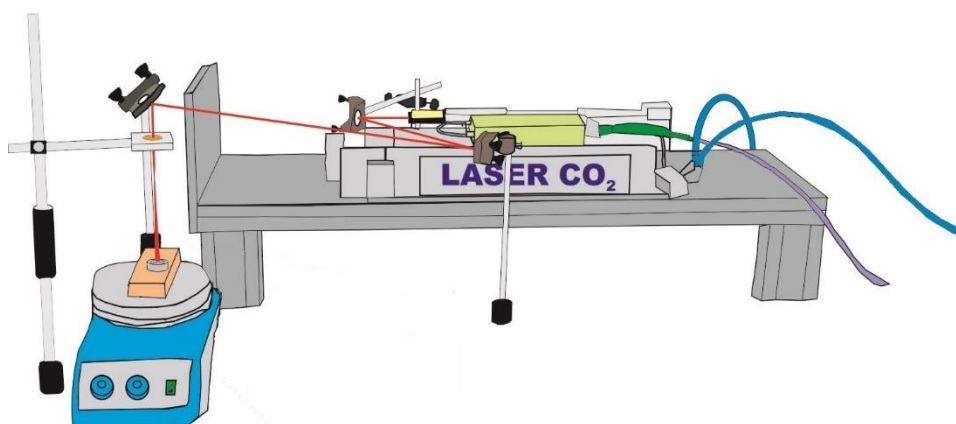


Figura 3.2 – Aparato experimental utilizado para a produção dos vidros por fusão a laser.  
Fonte: (Silva, 2015)

O perfil do feixe de luz laser foi obtido utilizando um posicionador micrométrico e um medidor de potência (Coherent – Field Master GS). Neste sistema, a potência foi medida em

função da abertura da janela do detector ( $d$ ), método da lâmina. Fazendo a derivada da curva de potência em função da distância, obtém-se uma curva de perfil do feixe laser, que é uma gaussiana (Figura 3.3). Para o cálculo da densidade de potência foi utilizado como diâmetro médio do feixe a largura a meia altura da gaussiana.

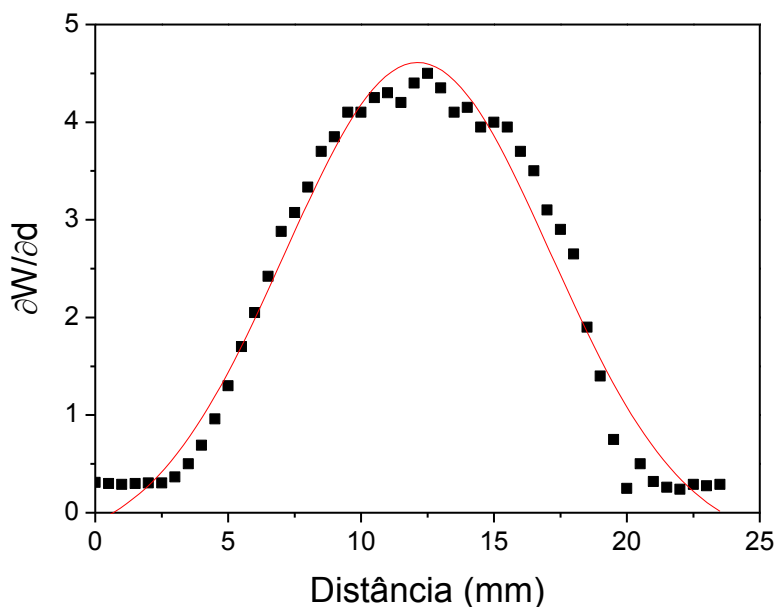


Figura 3.3 – Curva do perfil do feixe laser utilizado para a produção dos vidros durante a fusão a laser.

Na Figura 3.4 são apresentados os vidros produzidos no laser. Observa-se que ambos os vidros são transparentes e não há uma mudança de cor ao adicionar o íon de Eu na matriz vítrea, o que normalmente acontece com o aumento da concentração do íon terra rara, possivelmente devido à baixa concentração do dopante não foi observado tal mudança (Pinto, 2009).

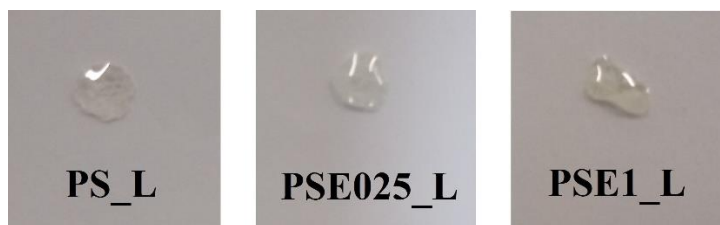


Figura 3.4 - Vidros produzidos no laser.

### 3.2 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

Esta técnica consiste no monitoramento da quantidade de calor cedido da amostra em função da temperatura, neste tipo de medida a amostra e a referência são colocadas em pequenas panelas de platina e mantidas à mesma temperatura, e ambas são aquecidas (ou resfriadas)

seguindo uma taxa pré-determinada (Chen e Kirsh, 2013). A absorção de calor da amostra e da referência é diferente devido as suas composições, e para mantê-las na mesma temperatura durante o experimento, o sistema precisa fornecer mais ou menos calor para uma delas. Consequentemente, a temperatura e a energia associada com os eventos, como a capacidade térmica, transição vítrea, cristalização, fusão, entre outros eventos térmicos podem ser avaliados (Wendlandt, 1985). Uma curva típica de DSC para uma amostra genérica é representada na Figura 3.5, o formato dessa curva mostra características da amostra medida.

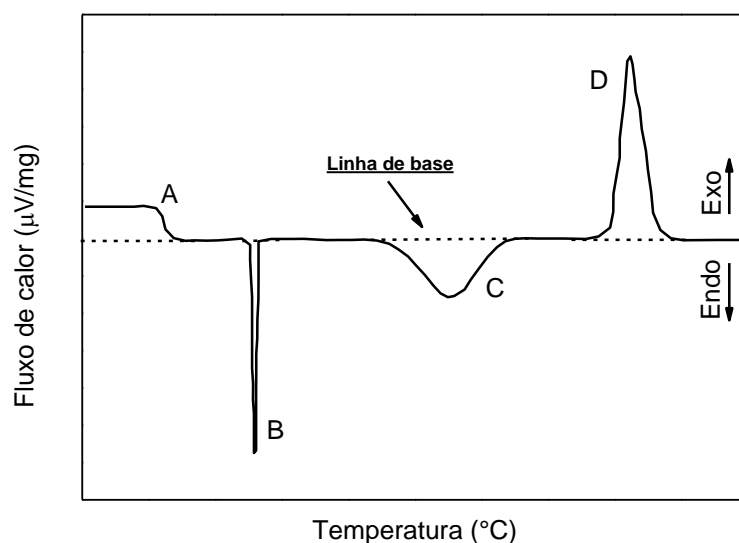


Figura 3.5 – Curva genérica para uma medida de DSC. A - Mudança de linha de base; B e C - picos endotérmicos; D - pico exotérmico.

Fonte: (Bernal *et al.*, 2002)

Os eventos térmicos em uma curva de DSC são caracterizados por mudanças na linha de base ou picos exotérmicos e endotérmicos, que representam fenômenos físicos ou químicos distintos. Como por exemplo mudança de linha de base pode ocorrer devido a uma transição vítrea; picos exotérmicos podem ser correlacionados a processos de oxidação, adsorção, cristalização, etc; e picos endotérmicos estão relacionados com fusão, absorção ou cristalização (Gordon, 1963).

Neste trabalho as medidas de DSC foram realizadas no equipamento STA 449 F3 Jupiter da Netzsch, no intervalo de temperatura de 100 °C a 940 °C, sob uma taxa de aquecimento de 10 °C/min e em atmosfera de ar sintético. Essas medidas tiveram como objetivo identificar a região de temperatura onde ocorre a transição vítrea, cristalização e fusão das amostras.

### 3.3 Difratometria de raios X

A técnica de difração de raios X baseia-se na interação entre o feixe de raios X e os planos de uma rede cristalina do material a ser analisado. Os raios X irão ser difratados em todas as direções ao interagir com os planos da rede, contudo, a depender do arranjo atômico do cristal os raios difratados sofrerão interação do tipo construtiva ou destrutiva. Quando, em uma determinada direção, a diferença de caminhos percorrida por dois raios paralelos, difratados por planos adjacentes, for dada por múltiplos inteiros do comprimento de onda do feixe incidente, ocorrerá uma interferência construtiva, gerando assim um pico na curva de difração (Figura 3.6). Mapeando vários ângulos e detectando em quais deles ocorrem interferências construtivas, é possível formar o gráfico de difração de raios X que caracteriza a estrutura em análise. A lei física que rege este fenômeno de difração é a chamada lei de Bragg (Will, 2006), que é dada pela relação:

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \quad (1)$$

Onde  $d_{hkl}$  é a distância entre dois planos adjacentes,  $\theta$  é o ângulo em que ocorre a interferência construtiva (ângulo de Bragg),  $n$  é um número inteiro e  $\lambda$  é o comprimento de onda do feixe de raios X incidente.

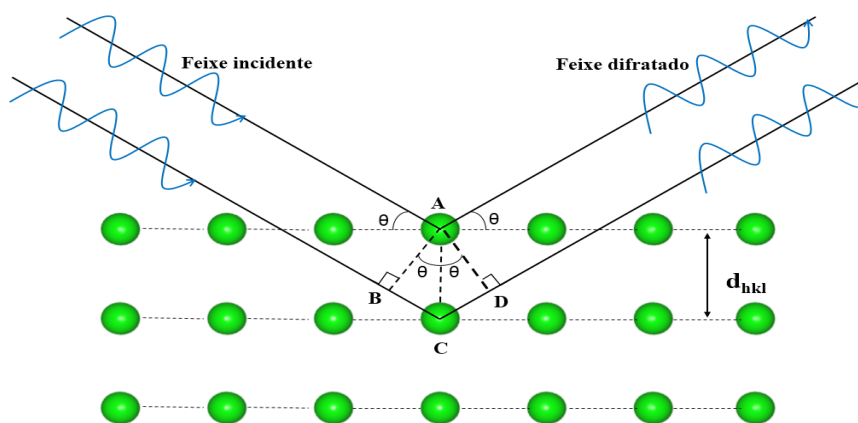


Figura 3.6 – Figura ilustrativa da lei de Bragg.

No presente trabalho as medidas foram realizadas em modo de varredura contínua, utilizando o pó calcinado, e no pó obtido a partir do vidro triturado. As medidas foram realizadas no difratômetro da *Bruker D8 Advance*, à temperatura ambiente, usando radiação  $\text{Cu K}\alpha$ , operando também a 40kV/40mA. A análise qualitativa das fases estudadas foi feita utilizando o banco de dados do JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards, Swarthmore, USA).

### 3.4 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman é utilizada para obtenção de informações das frequências vibracionais do material em estudo e através destas informações, pode-se identificar qual o material ou tipos de ligações presentes. O princípio da espectroscopia Raman consiste na iluminação do material em estudo através de uma luz monocromática na faixa espectral do visível, seguida da interação dos fótons incidentes com os níveis vibracionais ou fônons da molécula, induzindo uma ligeira mudança no comprimento de onda da molécula. A dispersão pode ocorrer por exemplo com uma mudança de vibração ou rotação da molécula. Se essa dispersão é do tipo elástica, os fótons incidentes têm a mesma energia dos fótons dispersos, o processo é chamado de espalhamento Rayleigh e essa interação é dominante. Se a dispersão é inelástica, os fótons dispersos têm energia diferente dos fótons incidentes, o esse processo é conhecido como espalhamento Raman e nesse caso os fótons espalhados exibem uma mudança de energia (Neuville *et al.*, 2014).

O efeito Raman ocorre quando os fótons são absorvidos por elétrons que estão na camada de valência do material. A partir dessa absorção esses elétrons preenchem níveis chamados virtuais, os quais recebem esse nome por não existirem efetivamente no material, formando um par elétron buraco. No nível virtual, o elétron excitado interage com fônons da rede, podendo ceder energia ou receber energia desses fônons. Em seguida este elétron decai e recombina com o buraco na banda de valência. A partir do espectro Raman (Figura 3.7) são observados todos os espalhamentos de luz do material. Dessa forma, o espectro consiste de um pico intenso na região de mesma frequência da luz incidente (espalhamento Rayleigh), considerado como zero da medida; ao lado positivo do zero, energias menores, temos o espalhamento Stokes, e ao lado negativo, energias maiores, temos o espalhamento anti-Stokes.

A espectroscopia Raman foi empregada para identificar a formação dos vidros comparando com resultados da literatura, verificando, dessa forma, se a produção do vidro foi eficiente. O sistema é composto por um laser, para a incidência na amostra, um filtro, para diminuir a intensidade final do laser, um microscópio, com o intuito de focalizar o feixe do laser e observar a microestrutura da amostra, uma grade de difração, para separar os comprimentos de onda espalhados, um detector CCD e um software para análise dos dados. O aparato experimental para medidas de espectroscopia Raman está esquematizado na Figura 3.8 .



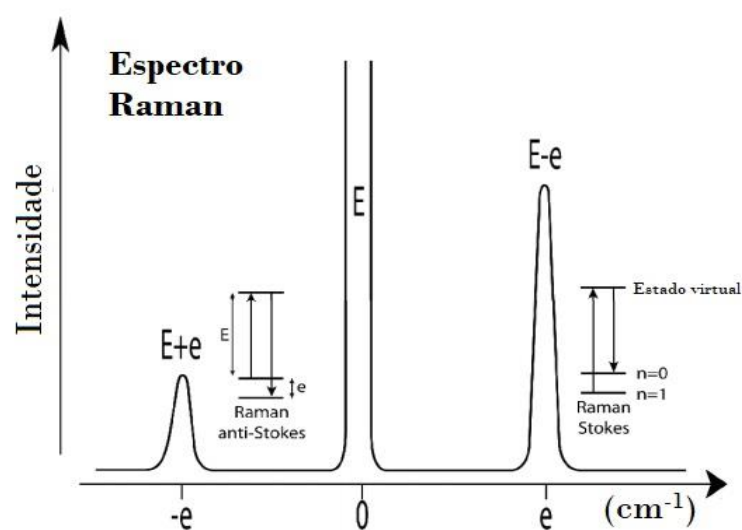


Figura 3.7 – Esquema do espectro Raman, com espalhamento Rayleigh ( $0\text{ cm}^{-1}$ ), e espalhamento Raman na direita (Stokes) e na esquerda (Anti-Stokes).  
Fonte: (Neuville *et al.*, 2014)

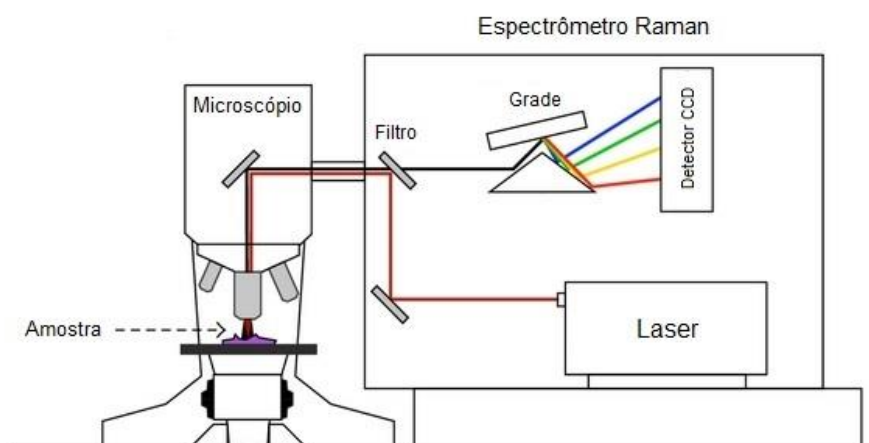


Figura 3.8 – Representação esquemática do espectrômetro Raman  
Fonte: (Fenn *et al.*, 2011)

O equipamento utilizado para as medidas foi o Micro Raman HR800 da Horiba e as medidas foram realizadas utilizando um laser de comprimento de onda de  $633\text{ nm}$ , no intervalo de  $(10\text{-}1300)\text{ cm}^{-1}$ , com tempo de aquisição de  $30\text{ s}$ , utilizando uma grade de  $600\text{ gr/mm}$ .

### 3.5 Espectroscopia UV-Vis

Ao incidir luz em um determinado material com uma certa espessura, uma parte dessa luz pode ser tanto transmitida, refletida ou absorvida por ele, no último caso pode provocar efeitos de transição eletrônica e vibração dos átomos do material. Usualmente a medida de

espectroscopia UV-Vis compreende uma faixa do ultravioleta próximo (UV) e visível (Vis), ~(200-800) nm.

A lei de Bouguer-Lambert-Beer (Eq. 2) descreve o fenômeno de absorção óptica na região do UV-Vis e Infravermelho, e relaciona a absorção da luz com propriedades do material atravessado pela radiação (Perkampus e Grinter, 1992).

$$I = I_0 e^{-\alpha x} \quad (2)$$

Onde  $I$  é a intensidade da luz transmitida da amostra,  $I_0$  é a intensidade da luz incidente,  $\alpha$  é a absorvidade molar e  $x$  é a espessura da amostra.

Em 1966, Tauc propôs um método para determinar o valor do *bandgap* de um material através de um ajuste da curva de absorbância (Tauc *et al.*, 1966), esse ajuste é comumente usado até hoje, posteriormente foi desenvolvido por Davis e Mott um outro trabalho para sólidos amorfos (Davis e Mott, 1970), em que para se determinar o *bandgap* de vidros tem-se a seguinte expressão:

$$\alpha h\nu = \beta (h\nu - E_g)^n \quad (3)$$

Podemos reescrever a equação (3) da seguinte forma:

$$E_g = h\nu - \left( \frac{\alpha h\nu}{\beta} \right)^{1/n} \quad (4)$$

Onde  $E_g$  é a energia de gap,  $\beta$  é uma constante de proporcionalidade,  $\alpha$  é o coeficiente de absorção,  $h$  é a constante de Plank,  $\nu$  é a frequência do fóton incidente e  $n$  é um índice que depende da natureza da transição eletrônica, podendo assumir os valores de 1/2 para transições diretas permitidas, 3/2 para transições diretas proibidas, 2 para transições indiretas permitidas e 3 para transições indiretas proibidas (Viezbicke *et al.*, 2015). Segundo a relação de Tauc, as transições para materiais não cristalinos são indiretas e permitidas, isto é, no caso dos vidros  $n = 2$  (Tauc *et al.*, 1966). Ao plotar um gráfico de  $(\alpha h\nu)^{1/2}$  versus a energia do fóton incidente ( $h\nu$ ), em uma dada região, tem-se uma linha reta cuja extrapolação fornece o valor da energia de gap (Hassanien e Akl, 2015).

Os espectros de absorção óptica foram medidos no intervalo de 290-800 nm, à temperatura ambiente, utilizando um espectrofotômetro UV-VIS-NIR Cary 5000 da Agilent. Cada uma das amostras foi triturada, depositada sobre uma lamínula com adição de álcool isopropílico e posteriormente colocada em uma estufa para secar à 100 °C.

### **3.6 Fotoluminescência**

A fotoluminescência pode ser definida como a emissão de luz de um material ao ser estimulado por fótons de luz (usualmente visível ou ultravioleta). Fisicamente esse processo pode ser explicado pela transferência de energia da radiação incidente para os elétrons do material, de maneira que esses elétrons são levados a um estado excitado, e ao retornarem para seu estado fundamental liberam energia na forma de luz. Portanto, quando um material apresenta características fotoluminescentes é importante analisar em qual região espectral ele absorve a radiação incidente e em qual região essa radiação é emitida, caracterizando o chamado espectro de excitação e espectro de emissão respectivamente (McKeever, 1988).

As medidas de fotoluminescência foram realizadas utilizando o Micro Raman HR800 – Horiba com excitação utilizando um laser de comprimento de onda de 532 nm e observando a emissão na região de 540 a 850 nm. Já para o espectro de excitação foi utilizado um espectrofluorímetro Jasco 8600 com uma lâmpada de Xenônio de 150 W, com a emissão fixa em 612 nm, na região de excitação de 300 a 550 nm.

## ***CAPÍTULO 4 – Resultados e Discussões***

#### 4.1 Caracterização estrutural

O processo de síntese dos pós foi descrito na seção 3.1 e as concentrações estudadas estão descritas na Tabela 3.1. Para a determinação de eventos térmicos durante a produção das amostras foi realizada uma medida de DSC do pó precursor do  $\text{PbSiO}_3$  após a secagem a  $100^\circ\text{C}/24\text{h}$  (Figura 4.1). Em  $245^\circ\text{C}$  e  $325^\circ\text{C}$  são observados dois picos exotérmico e endotérmico, devido à eliminação de resíduos oriundos da moagem, resíduos plásticos. Em torno de  $620^\circ\text{C}$  e outro em  $710^\circ\text{C}$  são observados dois picos exotérmicos que, de acordo o diagrama de fase para o sistema  $\text{PbO-SiO}_3$  (Smart e Glasser, 1974), são relacionados às temperaturas de cristalização ( $T_C$ ) das fases hexagonal e monoclinica (alamosita). Em seguida, a  $768^\circ\text{C}$ , é observada a temperatura de fusão ( $T_F$ ), caracterizada pelo pico estreito e endotérmico. Finalmente, após a fusão a curva se estabiliza caracterizando a temperatura de líquido ( $T_L$ ). A partir dos resultados de DSC foi então definida a temperatura de produção dos vidros, acima da temperatura de fusão, em  $800^\circ\text{C}$ .

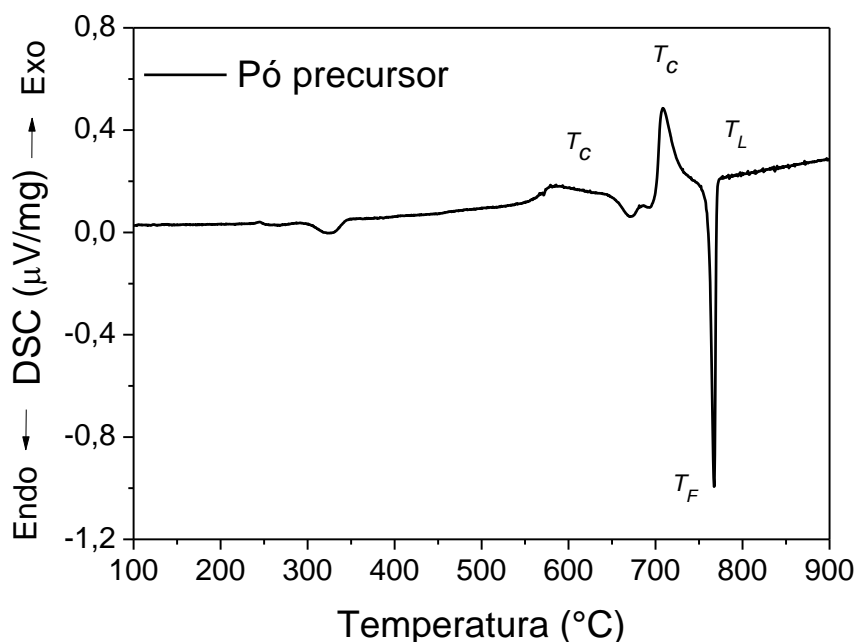


Figura 4.1 – DSC do pó precursor para a produção dos vidros.

Os vidros foram produzidos de duas formas distintas, i) convencionalmente em forno elétrico e ii) através da fusão a laser (ver detalhes na seção 3.1). Na Figura 4.2 são apresentadas as curvas de DSC dos vidros PS produzidos pelos dois métodos. Como pode ser visto, os vidros apresentam  $T_g$  a  $414^\circ\text{C}$  e duas temperaturas de cristalização em  $660^\circ\text{C}$  e  $710^\circ\text{C}$ . Também é observado um pequeno deslocamento na temperatura de fusão do vidro produzido no laser em comparação com o vidro produzido convencionalmente. Será mostrado mais à frente que não

há nenhuma mudança significativa nas propriedades físicas do vidro devido a esse aumento na  $T_F$ .

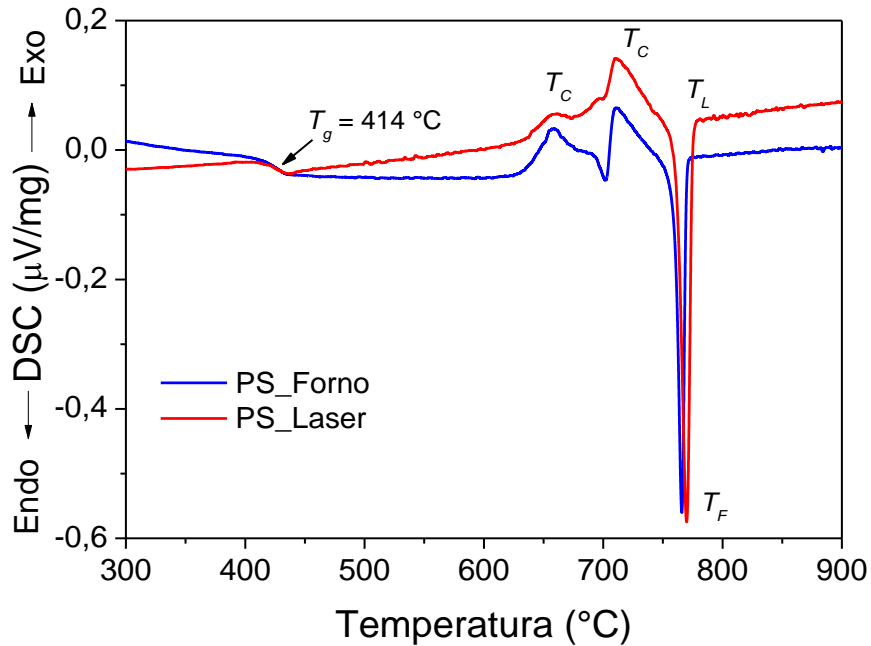


Figura 4.2 – Curvas de DSC dos vidros PS produzidos convencionalmente após fusão a 800 °C por 2h e no laser à densidade de potência de 0,53W/mm<sup>2</sup> por 30 segundos.

Na Tabela 4.1 são apresentadas as temperaturas de transição vítrea, cristalização e fusão dos vidros produzidos. Pode ser visto que a única mudança significativa é na primeira temperatura de cristalização ( $T_{C1}$ ) dos vidros em relação ao pó precursor. No entanto, conforme dados da literatura (Smart e Glasser, 1974), essa transição não é estável e dessa forma é comumente desconsiderado no estudo do sistema vítreo.

Tabela 4.1 – Valores de  $T_g$ ,  $T_{C1}$ ,  $T_{C2}$ ,  $T_F$ ,  $T_L$  obtidos via DSC do pó precursor e dos vidros produzidos no forno e no laser quando aquecidos a uma taxa de 10 °C/min.

	$T_g$	$T_{C1}$	$T_{C2}$	$T_F$	$T_L$
<i>Precursor</i>	-	620 °C	710 °C	768 °C	775 °C
<i>PS_F</i>	414°C	658 °C	710 °C	766 °C	774 °C
<i>PS_L</i>	414°C	660 °C	710 °C	770 °C	777 °C

Na Figura 4.3 são apresentados os espectros Raman para os vidros produzidos convencionalmente em forno elétrico e a laser. Observe que as curvas para as diversas amostras são idênticas, indicando que não há segregação de Eu ou qualquer outra fase mesmo nas amostras produzidas por fusão a laser. Todos os picos observados nos espectros da Figura 4.3

são característicos da fase vítrea do  $\text{PbSiO}_3$ . Para uma melhor análise comparativa os espectros foram normalizados pelo seu máximo.

Na região de bóson ( $10\text{-}200\text{ cm}^{-1}$ ) pode ser visto um pico intenso em  $40\text{ cm}^{-1}$ , chamado de “Pico de bóson” e que está relacionado com a desordem estrutural do sistema. O ombro em  $90\text{ cm}^{-1}$  e o pico em  $131\text{ cm}^{-1}$  são atribuídos à presença de íons de  $\text{Pb}^{2+}$  na rede vítrea. De acordo com a literatura, esses picos não são observados nos espectros de vidros silicatos puros e tem sua intensidade elevada com o aumento da concentração de chumbo (Neuville *et al.*, 2014; Kacem *et al.*, 2017).

Na região de baixa frequência entre  $200\text{ e }750\text{ cm}^{-1}$  foi observada uma única banda em torno de  $500\text{ cm}^{-1}$  que está relacionada com o vidro de sílica puro, e se deve às vibrações de oxigênios ligados a vários tetraedros nas redes de sílica (Kacem *et al.*, 2017).

Entre  $750\text{ e }1300\text{ cm}^{-1}$  pode ser visto uma banda centrada em  $950\text{ cm}^{-1}$  que está relacionada com movimentos de alongamentos simétricos das ligações Si-O nas unidades tetraédricas da sílica ( $\text{SiO}_4$ ). Através de ajustes gaussianos é possível quantificar o número de oxigênios ligados nos tetraedros de toda a rede, denotados por  $Q^n$ , onde  $n$  é o número de oxigênios ligados por tetraedro. Apesar deste estudo não ser realizado no presente trabalho, observa-se na literatura um resultado esperado, que com o aumento da concentração de chumbo diminui de  $Q^4$  para  $Q^2$  em vidros metasilicatos de chumbo (Mcmillan, 1984; Kacem *et al.*, 2017)

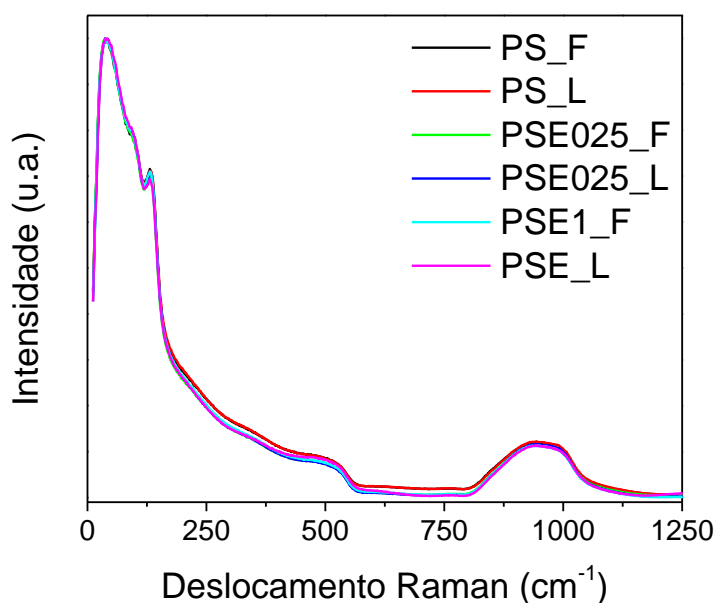


Figura 4.3 - Espectros Raman dos vidros puros e dopados produzidos convencionalmente e a laser.

Um método comumente utilizado para verificar a estequiometria de um determinado vidro é promover sua cristalização e fazer a análise por Raman e DRX. Neste trabalho a

estequiometria utilizada para produção dos vidros foi a  $\text{PbSiO}_3$  que após tratamento térmico em torno de  $730^\circ\text{C}$  cristaliza na fase alamosita (Monoclínica). Esta temperatura foi escolhida com base nos resultados de DSC (Figura 4.1 e Figura 4.2). Portanto, nas Figura 4.4 e Figura 4.5 são apresentados respectivamente os espectros Raman e os difratogramas de Raios X do pó precursor e dos vidros após tratamento térmico a  $730^\circ\text{C}/1\text{h}$ .

É possível observar que os espectros Raman (Figura 4.4) do pó calcinado e do vidro cristalizado possuem o mesmo padrão, com pequenas diferenças apenas nas intensidades relativas de alguns picos. Em ambos os espectros os picos são estreitos e característicos da fase cristalina alamosita (Furukawa *et al.*, 1979). Adicionalmente, na Figura 4.5, pode ser visto que tanto o pó calcinado quanto o vidro cristalizado possuem padrão de difração de raios X característico da alamosita (PDF 00-074-1101). Não foram observados picos adicionais ou fases secundárias diferentes da alamosita. Em detalhe na Figura 4.5 é também apresentado o difratograma de raios X da amostra vítrea PS\_L, no qual é possível ver a banda amorfa característica de sistemas vítreos e também não há nenhum indício de cristalização. Este resultado corrobora para a boa qualidade do vidro produzido pela técnica de fusão a laser.

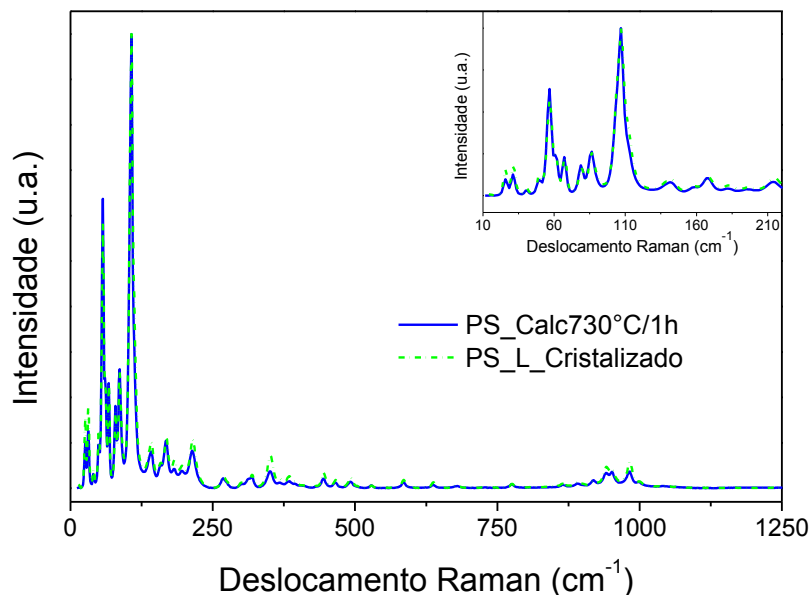


Figura 4.4 - Espectro Raman do pó calcinado (PS) e do vidro produzido a laser (PS\_L) e cristalizado a  $730^\circ\text{C}$  por 1h.

Finalmente, com base nos resultados apresentados até o momento, foi possível definir, pela primeira vez na literatura, características e condições para a produção de vidros de  $\text{PbSiO}_3$



puros e dopados pelo método de fusão a laser. Na próxima seção será feita a caracterização óptica dos vidros produzidos.

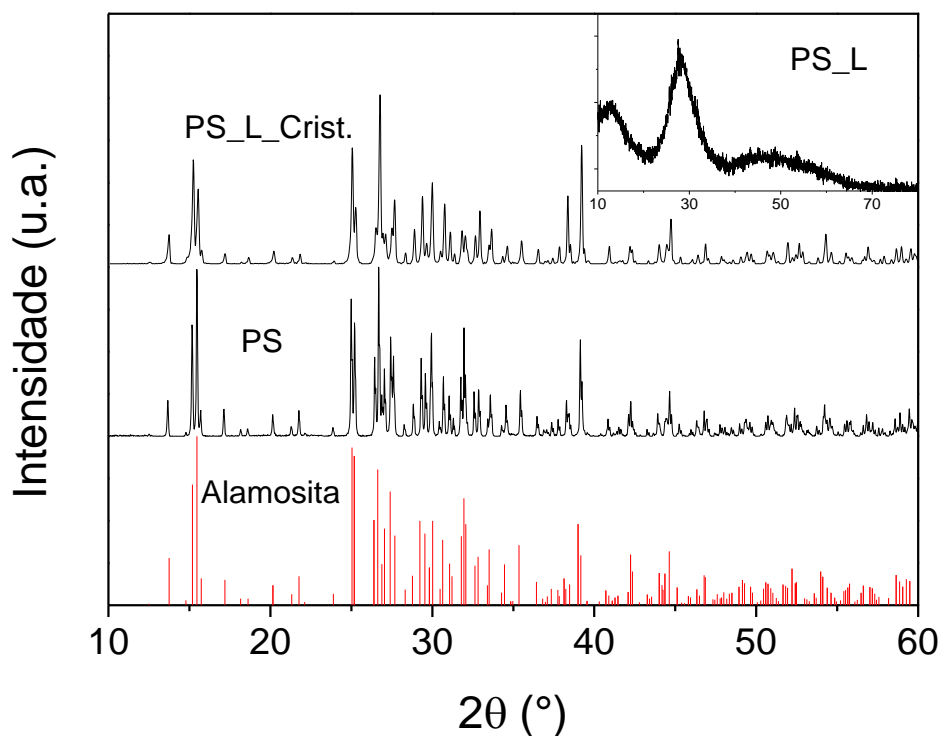


Figura 4.5 - DRX do pó calcinado (PS) e do vidro produzido a laser (PS\_L) e cristalizado a 730 °C por 1h. Em detalhe é mostrado o difratograma do vidro PS\_L. Os difratogramas foram indexados de acordo com o padrão da alamosita PDF - 00-074-1101.

## 4.2 Caracterização óptica

### 4.2.1 Espectroscopia no UV-Vis

Na Figura 4.6 são apresentados os espectros de absorbância dos vidros produzidos. Observa-se para comprimentos de onda da ordem de 380 nm (limite do UV-Vis), que a absorbância dos vidros é expressiva e pode ser atribuída à matriz vítrea, já para comprimentos de onda superiores os vidros são essencialmente transparentes. Em vidros é inerente a absorção na região do ultravioleta, que está relacionada a transição de elétrons de valência de íons da rede (Shelby, 2005). No silicato de chumbo os íons de  $\text{Pb}^{2+}$  com configuração  $6s^2$  são responsáveis pela forte absorção na região UV, com uma intensa banda de absorção em torno de 310 nm (Rada *et al.*, 2011). Quando dopado, os vidros apresentaram o mesmo comportamento dos vidros puros, e somente uma pequena absorção em 394 nm devido à transição  $^5\text{L}_6 \leftarrow ^7\text{F}_0$  do  $\text{Eu}^{3+}$  foi observada (detalhe na Figura 4.6) nas amostras com 1% de Eu (Ebendorff-Heidepriem e Ehrt, 1996; Babu *et al.*, 2007).

Com o objetivo de verificar as energias de gap óptico ( $E_g$ ) do vidros produzidos foram construídos os gráficos de  $Tauc$  para todas as amostras produzidas (Figura 4.7). Neste gráfico, o valor da energia de gap é obtido através do prolongamento da reta sobre o eixo x da curva de  $[abs \cdot hv]^{1/2}$  versus energia. Para o ajuste linear, foi realizado uma derivada na região de aumento da absorção para determinar onde o ponto de inflexão da curva, em seguida, partindo do ponto de inflexão foram tomados 10 pontos acima e 10 abaixo e feito o ajuste linear. Os valores das energias de gap obtidos para os vidros produzidos estão resumidos na Tabela 4.2. Claramente pode ser visto que não há variação considerável nos valores obtidos, confirmando assim a boa qualidade óptica do vidro produzido por fusão a laser.

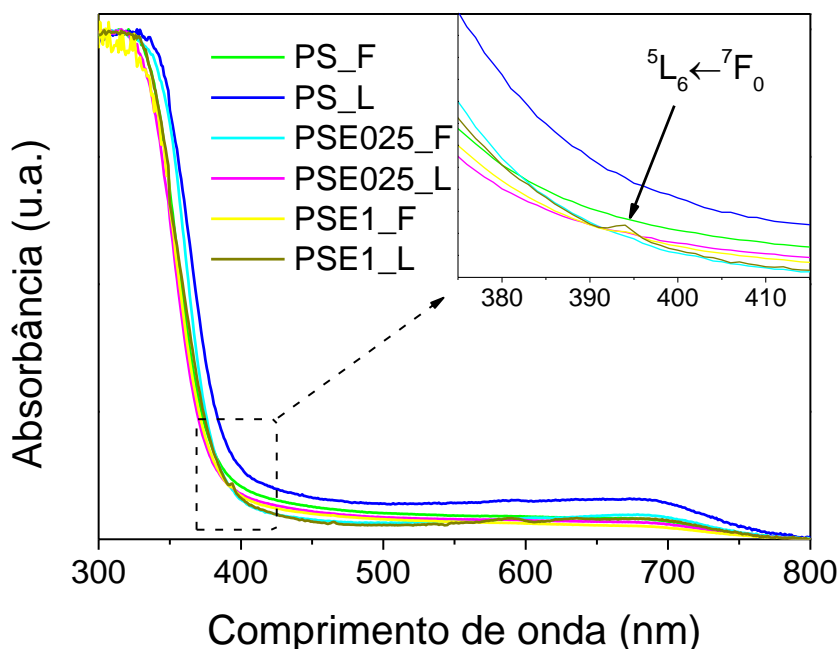


Figura 4.6 – Espectros de absorbância dos vidros produzidos destacando a absorção do  $\text{Eu}^{3+}$  nas amostras dopadas com 1 mol%.

Tabela 4.2 – Valores das energias de GAP para os vidros estudados.

Vidros	$E_g$
PS_F	2,96 eV
PS_L	3,01 eV
PSE025_F	3,06 eV
PSE025_L	3,08 eV
PSE1_F	3,01 eV
PSE1_L	3,06 eV

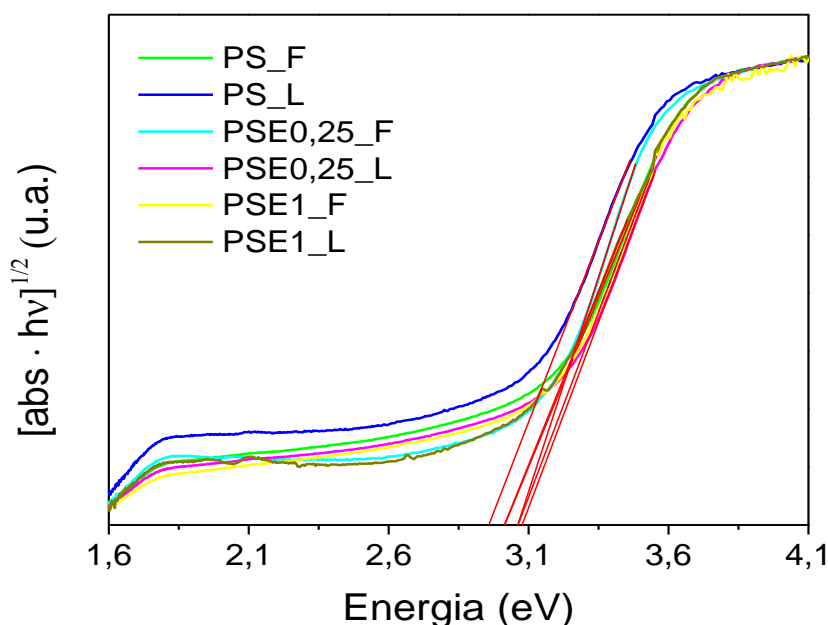


Figura 4.7 – Curvas de  $[\text{abs} \cdot h\nu]^{1/2}$  versus Energia (Tauc plot) para determinação da energia de gap nos vidros produzidos.

#### 4.2.2 Fotoluminescência

A fim de analisar a emissão do  $\text{Eu}^{3+}$  nas amostras produzidas inicialmente analisamos os espectros de excitação, com emissão fixa em 612 nm, dos vidros produzidos a laser dopados com európio (Figura 4.8), os espectros observados são semelhantes entre eles e consistentes com espectros de excitação do  $\text{Eu}^{3+}$  presentes na literatura para vidros com európio trivalente (Mohan *et al.*, 2014; Rajagukguk *et al.*, 2016).

Os picos mais intensos do espectro de excitação são os em 394 nm e 465 nm, esses que seriam os comprimentos de onda mais eficientes para a excitação do  $\text{Eu}^{3+}$  no vidro estudado, porém se tivermos uma fonte de luz coerente e de alta intensidade como um laser, podemos excitar o material mesmo que sua intensidade no espectro de excitação seja pequena, tendo resultados bastante satisfatórios, no nosso caso utilizando um laser com comprimento de onda 532 nm, excitando na região referente a transição  ${}^7\text{F}_1 \rightarrow {}^5\text{D}_1$ .

Na Figura 4.9 são apresentados os espectros normalizados de emissão, com excitação em 532 nm, dos vidros dopados produzidos convencionalmente e a laser. Claramente todas as amostras apresentam os mesmos espectros de emissão, com picos devido às transições  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_J$  ( $J=0-6$ ) do primeiro estado excitado  ${}^5\text{D}_0$  para os níveis  $J$  do estado fundamental  ${}^7\text{F}$  de  $\text{Eu}^{3+}$ . Por se tratar de uma transição proibida, a  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$  raramente acontece, porém o aparecimento de

um pico relacionado a essa transição, indica que o  $\text{Eu}^{3+}$  está em um ambiente de baixa simetria, esse sendo esperado já que estamos tratando de uma matriz vítrea (Nico *et al.*, 2014).

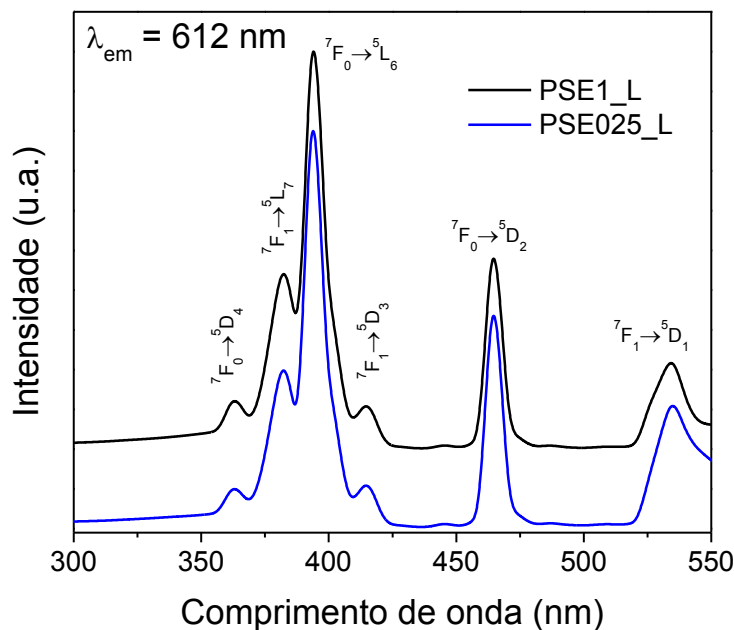


Figura 4.8 - Espectros de excitação, com emissão em 612 nm, dos vidros dopados com európio produzidos no laser

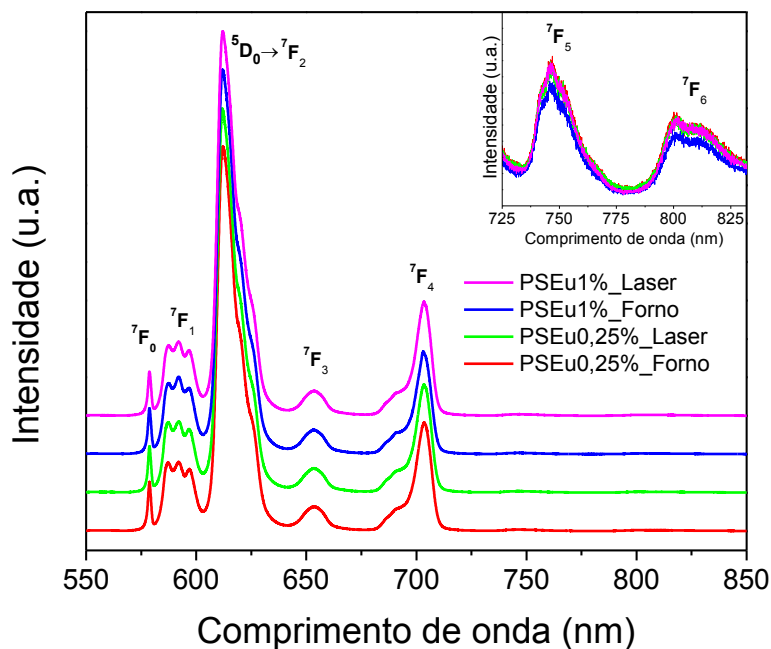


Figura 4.9 - Espectros de emissão dos vidros dopados com Európio produzidos no forno e no laser.

A transição  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$  é permitida por dipolo magnético e é independente da matriz hospedeira, a divisão bem resolvida dessa transição em três componentes corrobora para a baixa

simetria local em torno do  $\text{Eu}^{3+}$ . (Maheshvaran *et al.*, 2013; Nico *et al.*, 2014) A transição  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ , chamada transição hipersensível, que significa que sua intensidade é bastante influenciada pela simetria local, no vidro estudado é a de maior intensidade e responsável pela típica emissão vermelha do  $\text{Eu}^{3+}$  (Vijayakumar *et al.*, 2014), indicando que o vidro metasilicato de chumbo quando dopado com  $\text{Eu}^{3+}$  pode ser útil como um bom material luminescente.

Frequentemente as transições para os níveis  $^7\text{F}_5$  e  $^7\text{F}_6$  não são observadas por conta das limitações dos detectores nos espectrofluorímetros na região do infravermelho (Binnemans, 2015). Ao utilizarmos uma luz de alta intensidade e devido à boa sensibilidade do detector do equipamento Raman, foi possível detectar essas duas transições em todos os vidros estudados conforme apresentado no detalhe da a Figura 4.9.

Uma observação pode ser feita a partir da inspeção das posições das diferentes transições  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$ , é que a distância entre uma linha J e a linha J+1 aumenta com o valor J crescente, por exemplo, a transição  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$  está muito próxima da transição  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ , porém a transição  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_6$  está a mais de 50 nm da transição  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_5$  (Binnemans, 2015). Esse comportamento pode ser explicado pelo fato de que a divisão do multipletto  $^7\text{F}_J$  corresponde muito bem à regra do intervalo Landé que diz que “o intervalo entre níveis sucessivos de energia é proporcional ao maior de seus valores de momento angular total J (os aumentos de divisão com valores J crescentes)”.

O diagrama de níveis de energia do íon  $\text{Eu}^{3+}$  é mostrado na Figura 4.10, esse diagrama consiste em várias transições de emissão correspondente ao comprimento de onda de excitação em 532 nm. Inicialmente com a excitação, os elétrons vão para o nível excitado  $^5\text{D}_1$ , ocorrendo uma transição não radiativa devido a relaxação por fônons para o primeiro nível excitado  $^5\text{D}_0$  e a partir daí ocorrem as transições para os estados fundamentais  $^7\text{F}_J$  (J=0-6).

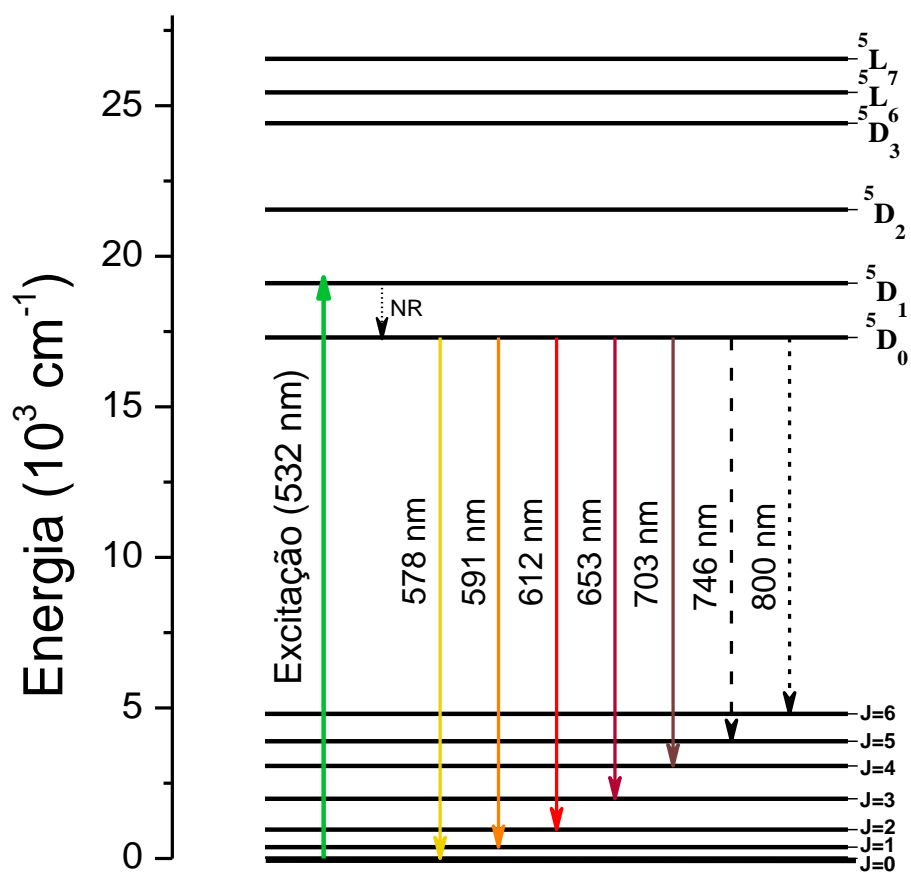


Figura 4.10 - Diagrama de nível de energia das transições de excitação e emissão para o  $\text{Eu}^{3+}$ .

### 4.2.3 Fotoluminescência em baixas temperaturas

Um estudo adicional realizado foi a caracterização fotoluminescente em baixas temperaturas para os vidros dopados produzidos a laser. Na Figura 4.11 são mostrados os espectros de emissão, normalizados pela intensidade máxima (transição  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ ), das amostras PSE025\_L e PSE1\_L com excitação em 532 nm. São observados os picos referentes às transições  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_J$  ( $J=0-4$ ) do  $\text{Eu}^{3+}$ , de forma similar aos espectros obtidos à temperatura ambiente (Figura 4.9). Observe, no entanto, que há uma dependência da intensidade dos picos com a variação da temperatura em ambas as amostras.

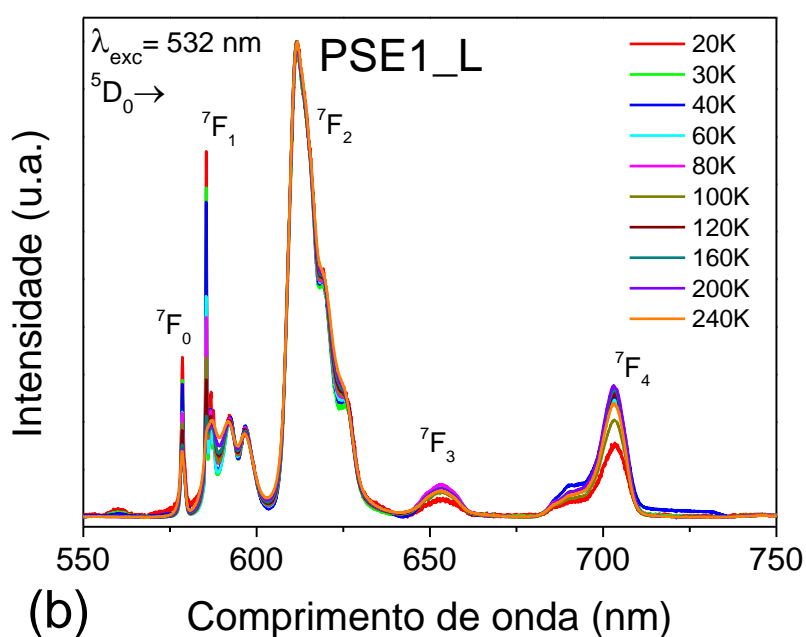
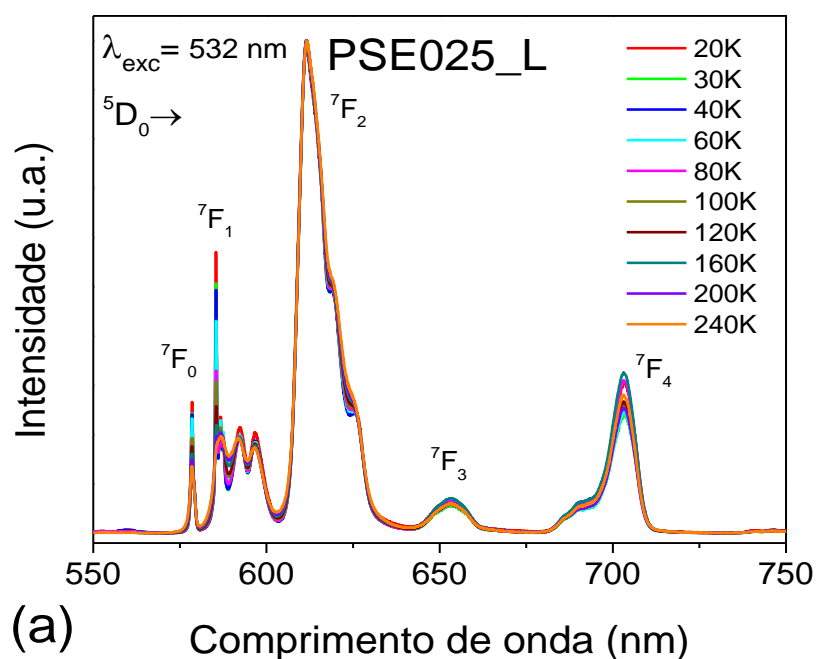


Figura 4.11 – Espectros de emissão em baixas temperaturas dos vidros produzidos no laser. (a) PSE025\_L e (b) PSE1\_L.

Para melhor ilustrar a dependência da intensidade dos picos com a temperatura, foram construídos os gráficos de Intensidade X temperatura X  $\lambda$  de emissão (Figura 4.12) para as duas amostras. Na transição  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$  verifica-se uma diminuição na intensidade com o aumento da temperatura, e na transição  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ , que em temperatura ambiente (Figura 4.9) é dividido em 3 níveis Stark, apresenta um desdobramento do primeiro nível em 3 outros sub-níveis, em que

o primeiro pico desses sub-níveis (a 585 nm) diminui consideravelmente com o aumento da temperatura.

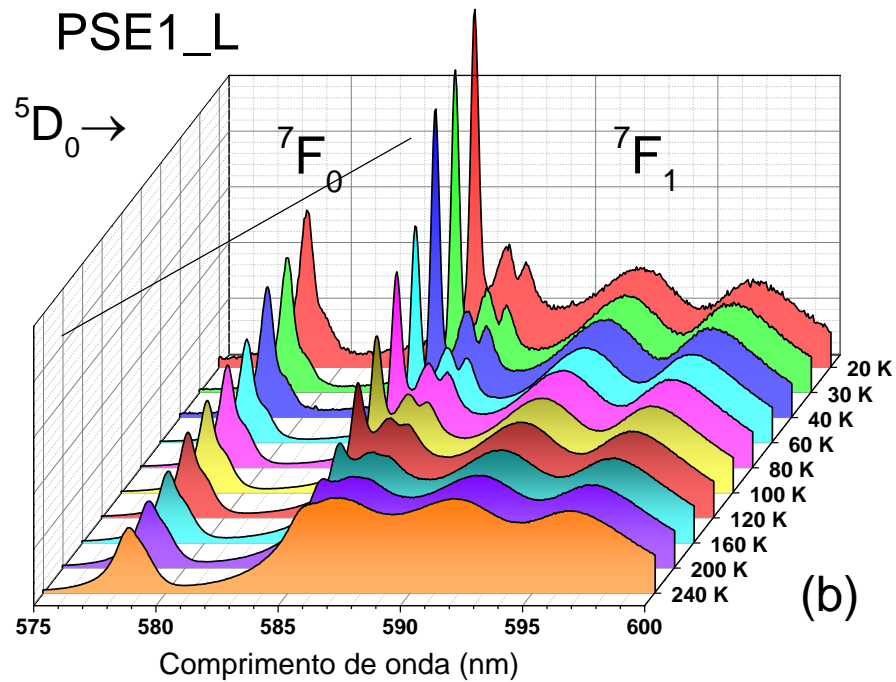
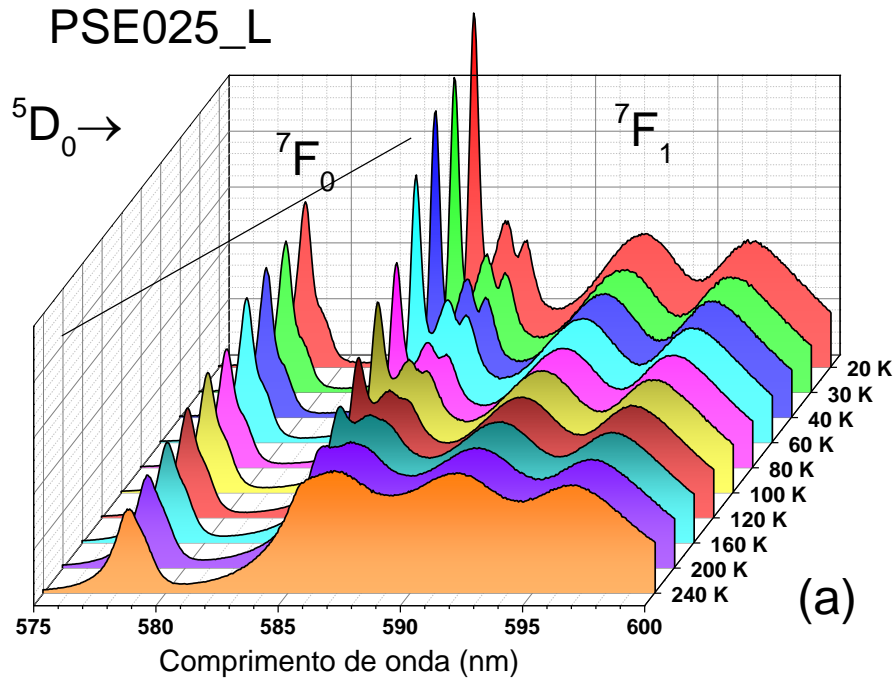


Figura 4.12 – Espectros de Intensidade X Temperatura X Emissão dos vidros PSE025\_L (a) e PSE1\_L (b) destacando a região das transições  $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$  e  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$

A fim de observar a relação entre a intensidade do pico mais intenso da transição  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$  com a temperatura, foi construído o gráfico da razão entre a intensidade do pico em



585 nm (primeiro pico do sub-nível) e o segundo pico em 592 nm (segundo pico da divisão Stark) em função da temperatura (Figura 4.13). Observou-se um comportamento do tipo exponencial decrescente para ambas as amostras, e um ajuste foi realizado a fim de determinar uma equação que rege tal comportamento. As equações são apresentadas em detalhe nas figuras. Baseando-se nesses resultados pode-se inferir que este sistema poderia ser aplicado como sensor de temperatura, porém esse é um estudo que ainda está em fase inicial e será objeto de investigações futuras.

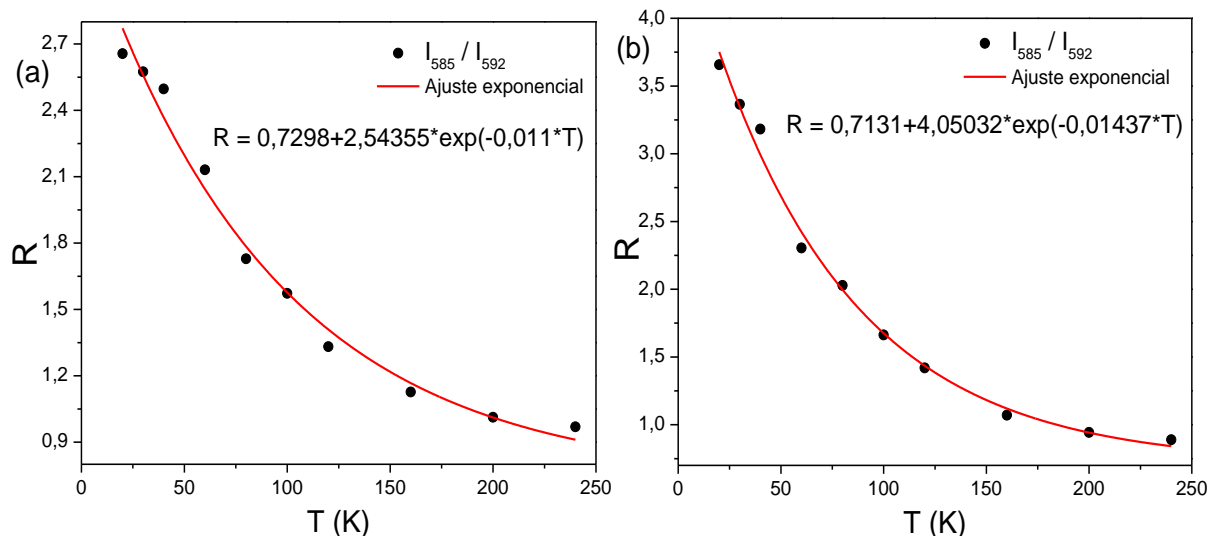


Figura 4.13 – Gráfico da razão entre a intensidade dos picos em 585 nm e 592 nm em função da temperatura. (a) PSE025\_L; e (b) PSE1\_L.

## ***Capítulo 5 – Conclusões***

Vidros metasilicato de chumbo puro e dopado com európio foram, pela primeira vez, produzidos pelo método da fusão a laser, no qual um laser de CO<sub>2</sub> é utilizado como única fonte de aquecimento para o processo de fusão. Por meio dos resultados de DSC foi possível observar os eventos térmicos envolvidos na síntese e definir as condições de produção dos vidros, bem como sua temperatura de cristalização, em torno de 710 °C, sua temperatura de fusão em 770 °C, de líquido em 775 °C e de transição vítrea ( $T_g$ ) em 414 °C.

Por meio dos resultados de espectroscopia Raman e de difração de Raios X foi possível verificar a boa qualidade dos vidros produzidos, os quais não apresentaram nenhum sinal de cristalização. Os espectros Raman não apresentam nenhuma diferença entre o vidro produzido no laser e o produzido no forno, indicando que ambos compartilham da mesma identidade vibracional e estão condizentes com resultados presentes na literatura. Nos vidros dopados com európio não houve o aparecimento de nenhuma fase e estão de acordo com os espectros Raman dos vidros não dopados, mostrando que o európio foi incorporado com sucesso na matriz vítrea estudada. Foi possível verificar também que, após tratamento térmico a 730 °C/1h, os vidros cristalizaram na fase PbSiO<sub>3</sub> (alamosita), indicando também que o vidro produzido no laser está na estequiometria desejada.

Por meio dos resultados de absorção óptica foi possível verificar a transparência do vidro na região do visível, e sua absorção na região do ultravioleta, não havendo mudanças significativas nos formatos das curvas entre as diferentes amostras produzidas. Somente os vidros dopados com 1 mol% de európio apresentam um leve pico de absorção em 394 nm, relacionado com a transição  $^5L_6 \rightarrow ^7F_0$  do Eu<sup>3+</sup>. Também foi possível determinar a energia de GAP ( $E_g$ ) dos vidros estudados que ficaram em torno de 3,0 eV.

Os espectros de emissão e excitação fotoluminescente dos vidros dopados apresentaram comportamento de acordo com a literatura com transições entre os níveis  $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$  ( $J=0-6$ ) características do Eu<sup>3+</sup>. Também foi observado o aparecimento da transição  $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$  e o desdobramento da transição  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$  indicando que o Eu<sup>3+</sup> está num ambiente de baixa simetria, como esperado para um sistema vítreo. Observou-se também um comportamento do tipo exponencial decrescente na razão entre as intensidades do pico mais intenso da transição  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$  (585 nm) (primeiro pico do sub-nível) e o segundo pico em 592 nm (segundo pico da divisão Stark) em função da temperatura. Estes resultados sugerem uma possível aplicação como sensor de temperatura, porém investigações futuras são necessárias.

Finalmente, pode-se concluir que os vidros produzidos pela técnica de fusão a laser apresentam características idênticas aos produzidos convencionalmente em forno elétrico,

sugerindo que está técnica poderá ser utilizada para a produção de sistemas vítreos mais complexos e que possuem difícil produção por métodos convencionais. Contribuindo dessa forma para o avanço dos estudos e aplicações de novos sistemas vítreos.

## ***Capítulo 6 – Sugestões para trabalhos futuros***

Como sequência do trabalho existe a previsão de:

- Verificar a aplicabilidade do vidro estudado como sensor de temperatura quando excitado na transição  $^7F_1 \rightarrow ^5D_1$  e verificar sua dependência com a temperatura.
- Dopar o  $PbSiO_3$  com outros dopantes e realizar o estudo luminescente;
- Variar a concentração de chumbo afim de analisar a partir do espectro Raman, o número de oxigênio ligados ( $Q^n$ ), assim como medir o coeficiente de atenuação para radiação ionizante, dessa forma inferir o quão eficiente é a blindagem do vidro silicato de chumbo.
- Finalmente, produzir vidros com estequiometrias não favoráveis. Tendo em vista o conhecimento adquirido no presente trabalho bem como o fato da fusão a laser permitir um resfriamento ultrarrápido, pretende-se produzir vidros cuja cristalização é favorável, ou seja, existe uma diferença pequena entre a temperatura de cristalização e a temperatura de transição vítrea. Uma vez produzidos novos vidros, toda a sua caracterização torna-se necessário.

## ***Capítulo 7 – Referências bibliográficas***

ABRÃO, A. Química e tecnologia das terras raras. CETEM/CNPq: 1994.

AKERMAN, M. Natureza, Estrutura e Propriedades do Vidro. CETEV (Centro técnico de elaboração do vidro), 2000.

ALIAS, N. H. et al. XRD, lead equivalent and UV-VIS properties study of Ce and Pr lead silicate glasses. AIP Conference Proceedings, 2014, AIP. p.149-152.

ALVES, O. L.; GIMENEZ, I. D. F.; MAZALI, I. O. Vidros. Cadernos temáticos de química nova na escola Instituto de química da USP - São Paulo - SP 2001.

AMARAL, D. F. Uso da luminescência do  $\text{Eu}^{3+}$  no estudo da vizinhança local e da transferência de energia  $\text{Yb}^{3+} - \text{Eu}^{3+}$  em nanocristais óxidos. 2010. Instituto de Física, Universidade Federal Fluminense, Niterói - RJ.

AVILA, H. J. C. Desenvolvimento e caracterização de dispositivos orgânicos eletroluminescentes (OLEDs) baseados em novos complexos tetrakis 8-hidroxiquinolina de terras raras. 2012. Departamento de Física, PUC - Rio de Janeiro

BABU, S. S. et al. Optical absorption and photoluminescence studies of  $\text{Eu}^{3+}$ -doped phosphate and fluorophosphate glasses. Journal of luminescence, v. 126, n. 1, p. 109-120, 2007. ISSN 0022-2313.

BAGNATO, V. S. Os fundamentos da luz laser. Física na escola, v. 2, n. 2, p. 4-9, 2001.

BERNAL, C. et al. Influência de alguns parâmetros experimentais nos resultados de análises calorimétricas diferenciais-DSC. Química Nova, v. 25, n. 5, p. 849-855, 2002. ISSN 0100-4042.

BINNEMANS, K. Interpretation of europium (III) spectra. Coordination Chemistry Reviews, v. 295, p. 1-45, 2015. ISSN 0010-8545.

BLASSE, G.; GRABMAIER, B. A General Introduction to Luminescent Materials. In: (Ed.). Luminescent materials: Springer, 1994. p.1-9.

BOUCHER, M.; PEACOR, D. E. The crystal structure of alamosite,  $\text{PbSiO}_3$ . Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials, v. 126, n. 1-6, p. 98-111, 1968. ISSN 2196-7105.

CAPOBIANCO, J. et al. Upconversion properties of  $\text{Er}^{3+}$  doped lead silicate glasses. Optical materials, v. 6, n. 3, p. 175-184, 1996. ISSN 0925-3467.

CHEN, R.; KIRSH, Y. The analysis of thermally stimulated processes. Elsevier, 2013.



DAVIS, E.; MOTT, N. Conduction in non-crystalline systems V. Conductivity, optical absorption and photoconductivity in amorphous semiconductors. *Philosophical Magazine*, v. 22, n. 179, p. 0903-0922, 1970. ISSN 0031-8086.

DETRAUX, F.; FINOCCHI, F.; GONZE, X. First-principles study of  $\text{Pb Si O}_3$  alamosite. *Physical Review B*, v. 73, n. 16, p. 165208, 2006.

DUAN, J. et al. Transparency, photoluminescence and X-ray luminescence study of  $\text{Eu}^{3+}$ -doped mayenite glass. *Materials Letters*, v. 173, p. 102-106, 2016. ISSN 0167-577X.

EBENDORFF-HEIDEPRIEM, H.; EHRT, D. Spectroscopic properties of  $\text{Eu}^{3+}$  and  $\text{Tb}^{3+}$  ions for local structure investigations of fluoride phosphate and phosphate glasses. *Journal of non-crystalline solids*, v. 208, n. 3, p. 205-216, 1996. ISSN 0022-3093.

FENN, M. B. et al. Raman spectroscopy for clinical oncology. *Advances in Optical Technologies*, v. 2011, 2011. ISSN 1687-6393.

FERMI, F. et al. Absorption and luminescence spectroscopy of  $\text{Eu}^{3+}$  in lead silicate glasses. *Inorganica chimica acta*, v. 150, n. 1, p. 141-146, 1988. ISSN 0020-1693.

FREEMAN, A. J.; WATSON, R. Theoretical investigation of some magnetic and spectroscopic properties of rare-earth ions. *Physical Review*, v. 127, n. 6, p. 2058, 1962.

FURUKAWA, T.; BRAWER, S. A.; WHITE, W. B. Raman and Infrared Spectroscopic Studies of the Crystalline Phases in the System  $\text{Pb}_2\text{SiO}_4$ -  $\text{PbSiO}_3$ . *Journal of the American Ceramic Society*, v. 62, n. 7- 8, p. 351-356, 1979. ISSN 1551-2916.

GOLDBERG, M. C.; WEINER, E. R. The science of luminescence. In: (Ed.): ACS Publications, 1989. ISBN 1947-5918.

GORDON, S. Differential thermal analysis. *J. Chem. Educ*, v. 40, n. 2, p. A87, 1963.

HASSANIEN, A.; AKL, A. A. Influence of composition on optical and dispersion parameters of thermally evaporated non-crystalline  $\text{Cd}_{50}\text{S}_{50-x}\text{Se}_x$  thin films. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 648, p. 280-290, 2015. ISSN 0925-8388.

HENDERSON, G. S.; CALAS, G.; STEBBINS, J. F. The structure of silicate glasses and melts. *Elements*, v. 2, n. 5, p. 269-273, 2006. ISSN 1811-5209.

JESUS, L. et al. Polymeric synthesis and conventional versus laser sintering of  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  electroceramics:(micro) structures, phase development and dielectric properties. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 654, p. 482-490, 2016. ISSN 0925-8388.

JI, L.; JIANG, Y. Laser sintering of transparent Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> dielectric ceramics. *Materials Letters*, v. 60, n. 12, p. 1502-1504, 2006. ISSN 0167-577X.

KACEM, I. B. et al. Structure and properties of lead silicate glasses and melts. *Chemical Geology*, 2017. ISSN 0009-2541.

KHAING, M.; FUH, J.; LU, L. Direct metal laser sintering for rapid tooling: processing and characterisation of EOS parts. *Journal of Materials Processing Technology*, v. 113, n. 1, p. 269-272, 2001. ISSN 0924-0136.

KOHARA, S. et al. Lead silicate glasses: Binary network-former glasses with large amounts of free volume. *Physical Review B*, v. 82, n. 13, p. 134209, 2010.

LAWRENCE, J.; LI, L. Determination of absorption length of CO<sub>2</sub> and high power diode laser radiation for ordinary Portland cement and its influence on the depth of melting. *Optics & Laser Technology*, v. 32, n. 1, p. 11-14, 2000. ISSN 0030-3992.

MACEDO, Z. S. et al. Dielectric and ferroelectric properties of Bi<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub> ceramics produced by a laser sintering method. *Journal of Physics: Condensed Matter*, v. 16, n. 16, p. 2811, 2004a. ISSN 0953-8984.

MACEDO, Z. S. et al. Radiation detectors based on laser sintered Bi<sub>4</sub>Ge<sub>3</sub>O<sub>12</sub> ceramics. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, v. 218, p. 153-157, 2004b. ISSN 0168-583X.

MACEDO, Z. S. et al. Laser-Sintered Bismuth Germanate Ceramics as Scintillator Devices. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 87, n. 6, p. 1076-1081, 2004c. ISSN 1551-2916.

MACIENTE, A. F. et al. Surface crystallization of  $\beta$ -BaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub> phase using a CO<sub>2</sub> laser source. *Journal of non-crystalline solids*, v. 306, n. 3, p. 309-312, 2002. ISSN 0022-3093.

MAHESHVARAN, K.; VEERAN, P.; MARIMUTHU, K. Structural and optical studies on Eu<sup>3+</sup> doped boro-tellurite glasses. *Solid State Sciences*, v. 17, p. 54-62, 2013. ISSN 1293-2558.

MCKEEVER, S. W. Thermoluminescence of solids. Cambridge University Press, 1988. ISBN 0521368111.

MCMILLAN, P. Structural studies of silicate glasses and melts-applications and limitations of Raman spectroscopy. *American Mineralogist*, v. 69, n. 7-8, p. 622-644, 1984. ISSN 0003-004X.

MOHAN, M. M. et al. Spectroscopic investigation and optical characterization of Eu 3+ ions in K–Nb–Si glasses. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, v. 118, p. 966-971, 2014. ISSN 1386-1425.

NEUVILLE, D. R.; DE LIGNY, D.; HENDERSON, G. S. Advances in Raman spectroscopy applied to earth and material sciences. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, v. 78, n. 1, p. 509-541, 2014. ISSN 1529-6466.

NICO, C. et al. Eu 3+ luminescence in aluminophosphate glasses. *Journal of Luminescence*, v. 145, p. 582-587, 2014. ISSN 0022-2313.

OLIVEIRA, T. C. et al. Laser sintering and radioluminescence emission of pure and doped Y 2 O 3 ceramics. *Ceramics International*, v. 40, n. 10, p. 16209-16212, 2014. ISSN 0272-8842.

OUELLETTE, J. Snap! Crackle! Pop! What Rice Krispies Has To Do With Glass. 2012. Disponível em: < <https://blogs.scientificamerican.com/cocktail-party-physics/from-the-archives-what-rice-krispies-has-to-do-with-glass/> >. Acesso em: 02/12/2017.

PARK, H.-A. et al. Phosphor in glass with Eu 3+ and Pr 3+-doped silicate glasses for LED color conversion. *Optical Materials*, v. 41, p. 67-70, 2015. ISSN 0925-3467.

PEDROSA, G. G. Estudo dos efeitos da radiação gama nas propriedades ópticas dos íons Eu3+ em géis de sílica. 2002. Departamento de Química Fundamental Universidade Federal de Pernambuco

PERKAMPUS, H.-H.; GRINTER, H.-C. UV-VIS Spectroscopy and its Applications. Springer, 1992. ISBN 3540554211.

PINTO, R. A. Síntese e caracterização de vidros de telureto dopados com íons de Eu3+ e Tb3+ com nanopartículas metálicas. 2009. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo

PISARSKI, W. et al. Erbium-doped lead silicate glass for near-infrared emission and temperature-dependent up-conversion applications. *Opto-Electronics Review*, v. 25, n. 3, p. 238-241, 2017. ISSN 1230-3402.

RADA, S.; DEHELEAN, A.; CULEA, E. FTIR and UV–VIS spectroscopy investigations on the structure of the europium–lead–tellurate glasses. *Journal of non-crystalline solids*, v. 357, n. 16, p. 3070-3073, 2011. ISSN 0022-3093.

RAJAGUKGUK, J. et al. Structural and optical characteristics of Eu 3+ ions in sodium-lead-zinc-lithium-borate glass system. *Journal of Molecular Structure*, v. 1121, p. 180-187, 2016. ISSN 0022-2860.

READY, J. F.; FARSON, D. F. LIA handbook of laser materials processing. Laser Institute of America Orlando, 2001. ISBN 0941463028.

RONDA, C. R. Luminescence: from theory to applications. John Wiley & Sons, 2007. ISBN 3527621059.

SANTOS, J. et al. Radioluminescence emission of YAG: RE laser-sintered ceramics. Materials Letters, v. 160, p. 456-458, 2015. ISSN 0167-577X.

SELVI, S. et al. Red light generation through the lead boro- telluro- phosphate glasses activated by Eu 3+ ions. Journal of Molecular Structure, v. 1119, p. 276-285, 2016. ISSN 0022-2860.

SHELBY, J. Introduction to glass science and technology. 2005.

SHINDE, K. N. et al. Phosphate Phosphors for Solid-State Lighting. Springer-Verlag Berlin Heidelberg: 2012.

SILVA, D. C. Caracterização óptica de cerâmicas de CaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Eu,Dy sinterizadas a laser. 2015. Universidade Federal de Sergipe

SILVA, M. et al. Conductive atomic force microscopy characterization of PTCR-BaTiO<sub>3</sub> laser-sintered ceramics. Journal of the European Ceramic Society, v. 36, n. 6, p. 1385-1389, 2016a. ISSN 0955-2219.

SILVA, R. et al. Multifunctional translucent ferroelectric Ba<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>TiO<sub>3</sub> ceramics produced by laser sintering. Journal of the European Ceramic Society, v. 36, n. 16, p. 4023-4030, 2016b. ISSN 0955-2219.

SILVA, R. S. D.; HERNANDES, A. C. Laser sintering of BaTiO<sub>3</sub> ceramics obtained from nanometric powders. Materials science forum, 2006, Trans Tech Publ. p.1216-1220.

SMART, R.; GLASSER, F. Compound Formation and Phase Equilibria in the System PbO-SiO<sub>2</sub>. Journal of the American Ceramic Society, v. 57, n. 9, p. 378-382, 1974. ISSN 1551-2916.

SOŁTYS, M. et al. Compositional-dependent europium-doped lead phosphate glasses and their spectroscopic properties. Optical Materials, v. 40, p. 91-96, 2015. ISSN 0925-3467.

TAUC, J.; GRIGOROVICI, R.; VANCU, A. Optical properties and electronic structure of amorphous germanium. physica status solidi (b), v. 15, n. 2, p. 627-637, 1966. ISSN 1521-3951.

TEOTONIO, E. E. D. S. Síntese e investigação das propriedades fotoluminescentes de dispositivos moleculares conversores de luz (DMCL) de complexos dicetonatos de terras raras com ligantes amidas. 2004. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, , São Paulo.

VALEUR, B.; BERBERAN, S.; MÁRIO, N. Molecular fluorescence: principles and applications. John Wiley & Sons, 2012. ISBN 3527328378.

VIEZBICKE, B. D. et al. Evaluation of the Tauc method for optical absorption edge determination: ZnO thin films as a model system. *physica status solidi (b)*, v. 252, n. 8, p. 1700-1710, 2015. ISSN 1521-3951.

VIJAYAKUMAR, R. et al. Concentration dependent luminescence studies on Eu 3+ doped telluro fluoroborate glasses. *Journal of Luminescence*, v. 154, p. 160-167, 2014. ISSN 0022-2313.

WENDLANDT, W. W. Thermal analysis. 3 ed. New York: Wiley, 1985.

WILL, G. Powder diffraction: The Rietveld method and the two stage method to determine and refine crystal structures from powder diffraction data. Springer Science & Business Media, 2006. 1-2 ISBN 3540279865.

WYBOURNE, B. G. Spectroscopic Properties of Rare Earths. New York. London. Sydney, John Wiley & Sons: 1965.

XIA, H. et al. Optical spectra and local structure of Eu<sup>3+</sup> ions doped in Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-BaO glasses. *Chinese Optics Letters*, v. 4, n. 8, p. 476-479, 2006.

YAO, L.-Q. et al. Fluorescence and optical properties of Eu 3+-doped borate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 444, p. 38-42, 2016. ISSN 0022-3093.

ZATSEPIN, A. et al. An intrinsic luminescence in binary lead silicate glasses. *Optical Materials*, v. 34, n. 5, p. 807-811, 2012. ISSN 0925-3467.